

SÉRIE A, N° 1267

N° D'ORDRE :

2136

THÈSES

PRÉSENTÉES,

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Maurice LAMBREY

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure.
Professeur à l'Ecole Turgot.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SPECTROSCOPIQUES SUR L'OXYDE AZO-
TIQUE ET LE PEROXYDE D'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1930 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON.. *Président.*

FABRY..... }
LESPIEAU... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SÉRIE A, N° 1267

N° D'ORDRE :

2136

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR



M. Maurice LAMBREY

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure.
Professeur à l'Ecole Turgot.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SPECTROSCOPIQUES SUR L'OXYDE AZO-
TIQUE ET LE PEROXYDE D'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1930 devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON.. *Président.*

FABRY..... } *Examineurs.*
LESPIEAU... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires... P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess honoraires</i> ,	{	A. JOANNIS.	A. FERNBACH.
		H. LE CHATELIER.	A. LEDUC.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.

ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN.....	Chimie générale.
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCIUS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY.....	Physique.
CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
A. GUILLET.....	Physique.
A. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
G. DEREIMS.....	Géologie.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.
H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS.....	Physique.
G. BRUHAT.....	Physique.
H. MOUTON.....	Chimie physique.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
A. DUFOUR.....	Physique (P.C.N.).
F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.

Secrétaire..... A. PACAUD

A LA MÉMOIRE
DE MES PARENTS

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555823_0038

A Monsieur CHARLES FABRY

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

*Hommage de respectueuse affection
et de profonde reconnaissance.*

RECHERCHES SPECTROSCOPIQUES SUR L'OXYDE AZOTIQUE ET LE PEROXYDE D'AZOTE

Par MAURICE LAMBREY

INTRODUCTION

En étudiant les propriétés spectroscopiques d'un corps, on peut se proposer d'obtenir des renseignements sur sa structure moléculaire ou atomique. On peut aussi chercher simplement à cataloguer des grandeurs caractéristiques de la substance étudiée, qui peuvent ensuite servir à la reconnaître et à la doser.

Les oxydes de l'azote constituent un ensemble de corps pour lesquels des recherches spectroscopiques ont des chances d'être fructueuses à l'un ou l'autre de ces points de vue.

Le but initial de ce travail a été l'étude, par des moyens spectroscopiques, des équilibres chimiques présentés par les différents oxydes de l'azote. Les phénomènes observés pour le plus simple d'entre eux, l'oxyde azotique, se sont montrés assez complexes pour qu'on consacre à leur exposé l'ensemble de cette publication.

On trouvera dans le chapitre premier une description et une analyse du spectre étudié. L'exposé et la discussion des méthodes de mesure des constantes d'absorption font l'objet d'une seconde partie. Les résultats, présentés au chapitre troisième, sont ensuite discutés théoriquement (chapitre IV).

Une cinquième partie constitue un résumé succinct d'observations faites sur le spectre du peroxyde d'azote.

Au cours de ce travail, j'ai utilisé constamment le microphotomètre enregistreur de LAMBERT et CHALONGE. Qu'il me soit permis de remercier mon camarade CHALONGE qui m'a initié à son usage et M. le professeur COTTON qui m'a accordé l'accès de son laboratoire.

Ce travail a été poursuivi au laboratoire de M. le professeur FABRY qui s'est vivement intéressé à mes recherches et m'a témoigné la plus grande bienveillance. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

Analyse du spectre d'absorption de NO.

I

Systèmes β et γ de NO.

Historique. — Le spectre actuellement connu de la molécule NO se compose :

1^o D'une bande d'absorption infra-rouge de rotation-vibration, située vers $5 \mu 3$ (1) ;

2^o De plusieurs systèmes de bandes électroniques, situées dans l'ultra-violet et dont les plus connus sont les systèmes β et γ . Il existe également des systèmes dénommés δ et ϵ (2) mais au sujet desquels peu de publications ont paru jusqu'à ce jour.

Les bandes d'émission appartenant au système γ ont été signalées la première fois par LIVEING et DEWAR en 1882 (3) et classées par DESLANDRES (4 à 6) sous le nom de troisième groupe positif de l'azote.

Celles du système β ont été découvertes, également en émission, par LEWIS en 1904 dans le spectre de l'azote actif (7) et étudiées à nouveau par FOWLER et STRUTT (8) à qui sont dues les dénominations de bandes β et γ .

La question du porteur de ces bandes a été longuement discutée. DESLANDRES et LEWIS les attribuaient à un oxyde de l'azote tandis que FOWLER et STRUTT pensaient pouvoir les obtenir avec l'azote pur. Dans une publication postérieure (9) STRUTT se ralliait à l'opinion de LEWIS, mais sans pouvoir

préciser celui des oxydes de l'azote susceptible d'émettre ce spectre. En 1924, MULLIKEN (10) et BIRGE (11) exposaient les raisons pour lesquelles les bandes β et γ doivent être considérées comme caractérisées par le même état électronique final qui est l'état normal de la molécule NO.

Mais ce n'est qu'en 1926 que la preuve formelle de cette affirmation a été apportée par la découverte du spectre d'absorption de l'oxyde azotique par LEIFSON (12). Ce spectre, dont j'ai indépendamment reconnu l'existence peu après (13) est en effet essentiellement constitué par celles des bandes β et γ [et aussi δ et ϵ (2)] dont l'état initial dans l'absorption est l'état non excité de la molécule NO.

L'identification de ces bandes β et γ avec les bandes de LEIFSON est due à SPONER (14). J'ai reconnu indépendamment (13) la possibilité pour l'oxyde azotique d'émettre les bandes constituant son spectre d'absorption.

Le paragraphe suivant résume les observations que j'ai faites à ce sujet (13, 15).

Longueurs d'onde caractéristiques du spectre d'absorption de NO. — L'oxyde azotique était préparé ainsi qu'il est dit plus loin et pouvait être considéré comme pur. J'avais d'ailleurs préalablement examiné dans la même région les spectres d'absorption respectifs des vapeurs rutilantes et de l'oxyde azoteux N²O.

Le premier a une structure toute différente de celle observée pour l'oxyde azotique (voir chapitre V). Le second se montre constitué, en accord avec les observations de LEIFSON (12), par une bande très large, sans structure fine, débutant vers 2 300 Å pour culminer dans la région de SCHUMANN. Le coefficient d'absorption, rapporté à 1 cm de gaz dans les conditions normales et défini comme au chapitre II, n'excède pas, vers 2 200 Å, la valeur $A = 0,015$.

Le spectre d'absorption de l'oxyde azotique, obtenu avec

le fond continu de l'hydrogène comme source, au moyen d'un petit spectrographe HILGER (un prisme de quartz de 60° , deux lentilles de distance focale 20 cm, ouvertes à $\frac{F}{15}$) est partiellement visible sur le cliché (I).

Il se compose de deux systèmes de doublets d'inégale intensité. Les doublets les plus intenses, à arêtes tournées vers les grandes longueurs d'onde, appartiennent au système γ . Les autres, plus faibles et dégradés en sens inverse appartiennent au système β .

Pour tous ces doublets l'état initial, pour l'absorption, est le même. C'est l'état normal de la molécule NO. Il est défini au point de vue électronique par un niveau 2P , au point de vue vibratoire par le nombre quantique $n'' = 0$ dans le langage de l'ancienne théorie des quanta.

L'état final, en absorption, est, pour le système γ un niveau 2S , pour le système β un niveau 2P (16).

Dans le tableau (I) on trouvera :

Colonne (I) les longueurs d'onde des maxima d'absorption. Elles sont, sauf indication contraire, mesurées à $1 \text{ \AA}$ près ;

Colonne (II) leur signification n' et n'' désignant respectivement les nombres quantiques liés à la vibration dans l'état final et dans l'état initial en absorption ;

Colonne (III) les longueurs d'onde signalées par LEIFSON (12).

TABLEAU I

Bandes γ ($^2S - ^2P$)			Bandes β ($^2P - ^2P$)		
I	II n', n''	III	I	II n', n''	III
$\begin{cases} 2368,6 \pm 0,1 \\ 2361,7 \pm 0,1 \end{cases}$	0,1		$\begin{cases} 2202,5 \pm 0,2 \\ 2198,5 \pm 0,2 \end{cases}$	0,0	
$\begin{cases} 2267,85 \pm 0,1 \\ 2261,6 \pm 0,1 \end{cases}$	0,0	2264,7	$\begin{cases} \text{superposé à} \\ (1,0) \text{ de } \gamma \end{cases}$	1,0	
$\begin{cases} \text{—} \\ 2237,85 \pm 0,1 \end{cases}$	1,1		$\begin{cases} 2108 \pm 0,2 \\ 2104 \pm 0,2 \end{cases}$	2,0	2111,1
$\begin{cases} 2153,75 \pm 0,1 \\ 2148,15 \pm 0,1 \end{cases}$	1,0	2150,9	$\begin{cases} 2066 \\ 2062 \end{cases}$	3,0	2067,2
$\begin{cases} 2051 \\ 2046,5 \end{cases}$	2,0	2048,8	$\begin{cases} 2024,5 \\ 2021 \end{cases}$	4,0	2026,3
$\begin{cases} 1959 \\ 1954,5 \end{cases}$	3,0	1957,4	$\begin{cases} 1985 \\ 1982 \end{cases}$	5,0	1986,7
$^{(1)} \begin{cases} 1875,5 \pm 3 \\ 1871 \pm 3 \end{cases}$	4,0	1877,2	$\begin{cases} \text{superposé à} \\ (3,0) \text{ de } \gamma \end{cases}$	6,0	1950,4
$^{(1)}$ Les bandes d'absorption de l'oxygène rendent ici la mesure moins précise.			$\begin{cases} 1913 \\ 1908 \end{cases}$	7,0	1910,6

On remarquera que j'ai fait figurer dans ce tableau la bande (0,0) du système β ainsi que deux bandes [(0,1) et (1,1)] du système γ qui admettent comme état initial un état excité, au point de vue vibratoire, de la molécule NO. Ces trois bandes, non signalées par LEIFSON, n'apparaissent que pour des pressions, ou encore des températures élevées.

TABLEAU II

Bandes γ				Bandes β		
n', n''	II	III (A)	III (B)	n', n''	II	III (C)
0, 1	42206 42329	42202 42321	42205 42327	0, 0	45387 45470	45394, 6
0, 0	44081 44203	44076 44195	44079 44201	2, 0	47423 47512	47427
1, 1	— 44672	— 44651, 5	— 44667	3, 0	48387 48481	48422, 5
1, 0	46415, 5 46537	46407 46528	46417 46539	4, 0	49379 49464	49405
2, 0	48740 48849	48708, 5 48827, 5	48730 48851	5, 0	50360 50437	50375, 5
3, 0	51030 51147	50982 51101	51024 51145	7, 0	52257. ⁽¹⁾ 52394	52276, 5
4, 0	53301 53565	53226 53345	53294 53414			

(¹) Ce doublet peut aussi être considéré comme la bande (0,0) du système δ (2). D'après Schmid (22) ce système correspond à une transition $^2S - ^2P$ dont l'état électronique final est identique à celui des bandes β et γ ($\Delta v \approx 120$).

Dans le tableau II on trouvera : colonnes II les nombres d'ondes par centimètre dans le vide correspondant aux maxima d'absorption (une erreur de 1 Å pour λ entraîne, pour ν une erreur qui est de l'ordre de 20 cm^{-1} .) colonne III les valeurs calculées d'après les formules A, B, C, discutées ci-dessous.

Discussion. — Pour représenter les origines des différentes bandes γ , M. GUILLERY a proposé la formule suivante (17) :

$$\nu = \left[\begin{smallmatrix} 44076 \\ 44195 \end{smallmatrix} \right] + n' (2345,1 - 14,4 n') - n'' (1888 - 13,8 n'') \quad (\text{A})$$

Il sera établi plus loin que, pour les bandes étudiées l'ori-

gine et le maximum d'absorption coïncident à environ 4 cm.^{-1} près.

Les valeurs calculées avec cette formule devraient donc à cette précision près, et compte tenu des erreurs de mesure, coïncider avec celles observées par moi. La comparaison des colonnes II et III (A) du tableau II montre qu'il n'en est pas ainsi.

La formule suivante me paraît préférable :

$$\nu = \left[\begin{smallmatrix} 44^{079} \\ 44^{201} \end{smallmatrix} \right] + n'(2349,5 - 11,5n') - n''(1888 - 13,8n'') \quad (\text{B})$$

D'ailleurs un travail récent de SCHMID (18), d'une part confirme pour les bandes (0,0) et (1,0) la position de l'origine qui résulte de mes déterminations ; d'autre part, met en évidence le fait que la formule de M. GUILLERY, correcte quant à la valeur des coefficients de n'' , se montre au contraire défectueuse lorsque n' est différent de 0.

Pour les bandes β , JENKINS, BARTON, MULLIKEN (19) donnent la formule suivante, relative à la composante la moins réfrangible, et qui représente correctement les résultats de mes mesures :

$$\nu = 45394,58 + 1030,883 n' - 7,445 n'^2 + 0,0917 n'^3 - n''(\dots) \quad (\text{C})$$

Bandes d'émission du système γ . — Le cliché (2) représente une partie du spectre d'émission de NO. Le cliché a été obtenu avec le même spectrographe que celui utilisé ci-dessus et au cours du même travail (13). L'oxyde azotique était excité par décharge sans électrodes.

Le tableau III indique :

Colonne (II) les longueurs d'onde des maxima d'intensité observés ;

Colonne (III) les longueurs d'onde des arêtes mesurées par Bair (20) ;

Colonne (I) l'interprétation quantique des bandes n' et n'' ayant leur signification habituelle (21).

TABLEAU III

n', n''	II	III	n', n''	II	III
0,0	2261,6 2267,85	2268,6	1,0	2148,15 2153,75	
0,1	2361,7 2368,6	2370,3	1,1	2238 2243	2244,1
0,2	2471 2478	2478,4	1,2	— —	
0,3	2585 2593	2595,3	1,3	— 2444	2446,8
0,4	2710 2719	2721,8	1,4	2548 2556	2558,3
0,5	2842 2853	2859,4	1,5	2667 2677	2679,2
			1,6	2798 2808	2810,0

Le désaccord n'est qu'apparent, les valeurs de BAIR se rapportant aux arêtes des branches P, tandis que les miennes concernent les maxima d'intensité plus proches des arêtes Q.

II

Bandes (0,0) et (1,0) du système γ .

Mesures de longueurs d'onde. — Les mesures de coefficient d'absorption qui font l'objet du chapitre III portent principalement sur les bandes (0,0) et (1,0) du système γ . Il était utile tout d'abord de reconnaître de façon précise la signification des différents détails de la courbe d'absorption.

Les longueurs d'onde caractéristiques ont été mesurées (15) au moyen d'un spectrographe décrit plus loin (Chapitre II, p. 25). En éclairant successivement deux régions voisines de la fente du spectrographe, à travers l'absorbant : 1^o par la lampe à hydrogène ; 2^o par une étincelle entre électrodes de cuivre ou d'argent, j'obtenais, sans bouger la plaque, le spectre d'absorption étudié et le spectre repère. Il était facile de s'assurer de l'inexistence d'un décalage entre les deux

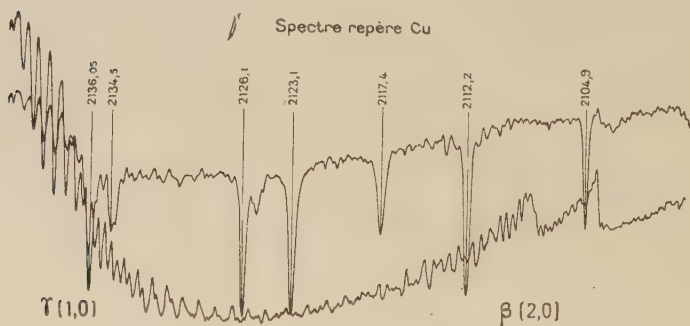


Fig. 1.

spectres car, en prolongeant suffisamment la pose correspondante au spectre repère, on pouvait faire apparaître sur le fond continu qui l'accompagne les maxima principaux d'absorption de l'oxyde azotique. Les clichés étaient enregistrés au microphotomètre. Pour éviter un décalage possible entre l'enregistrement du spectre d'absorption et l'enregistrement du spectre repère, il était commode de procéder au second en laissant l'image de la fente de l'appareil empiéter un peu sur le spectre d'absorption. La figure 1 reproduit un des enregistrements ainsi obtenus (extrémité de courte longueur d'onde de la bande (1,0) du système γ . On aperçoit sur la partie droite le doublet (2,0) du système β .

Les tableaux IV et V donnent les longueurs d'onde des maxima d'absorption des bandes (0,0) et (0,1). On pourra se reporter aux figures (2) et (3) pour avoir l'aspect de ces bandes près de l'origine.

TABLEAU IV (Bande 0,0)

$^2S - ^2P_2$	$^2S - ^2P_1$				
2269,1 arête P	2262,7 arête P	2257,75	2251,8	{ 2246,7 f	2241,3
2267,85 arête Q	2261,6 arête Q	2257,5	2251,4 f	{ 2246,5 F	2240,75
2267,45	2261,2	2256,8	2251,0	{ 2245,7 f	2240,3
2267,0	2260,8	2256,05	2250,6 f	{ 2245,4 f	2239,55
2266,15	2260,55	2255,55	2250,15	{ 2244,65 f	2239,1
2265,8	2260,0	2254,85	2249,4	{ 2244,3 F	2238,4
2265,35	2259,55	2254,25	2248,45	{ 2243,65 f	2237,85
2264,75	2259,05	2253,4	{ 2247,6 f	{ 2243,2 F	2237,1
2264,25	2258,55	2252,55	{ 2247,4 F	{ 2242,6 f	2236,4
2263,7	2258,15	2252,0 f		{ 2242,05 F	

TABLEAU V (Bande 1,0)

2158,0 } raies	2150,95	2146,6	2140,85	2135,0	2129,85
2156,95 } de	2150,55	2146,3	2140,2	2134,5	2129,45
2155,9 } $\beta(1,0)$	2150,05	2145,9	2139,5	2134,05	2128,75
$^2S - ^2P_2$	2149,7	2145,4	2138,7	2133,7	2127,6
2154,9 arête P	$^2S - ^2P_1$	2144,9	2137,95	2133,25	2126,7
		2144,5	{ 2137,4 f	{ 2132,8 F	2125,6
2153,75 arête Q	2149,2 arête P	2143,8	{ 2137,15 F	{ 2132,45 f	
2152,45	2148,15 arête Q	2143,35	2136,7	{ 2131,8 F	
2152,25	2147,6	2142,6	2136,3	{ 2131,5 f	
2151,85	2147,35	2142,1	2135,8	{ 2130,9 F	
2151,35	2147,0	2141,5	2135,4	{ 2130,45 f	

La résolution très insuffisante près de l'origine ne permettait pas d'entreprendre avec ces seuls résultats un essai de classification des raies composantes. J'ai donc utilisé les données déjà connues sur les bandes γ .

Structure des bandes γ . — La structure des bandes γ peut s'interpréter, conformément à la théorie de HUND (23) par les considérations suivantes.

Pour une molécule comme pour un atome, un nombre impair d'électrons entraîne une multiplicité paire des niveaux électroniques qu'on interprète en attribuant au moment résultant de spin des électrons une valeur $(2k + 1) \frac{1}{2}$ qui, dans le cas des doublets, se réduit à $s = \frac{1}{2}$.

Dans une molécule diatomique ce vecteur s peut se quantifier spatialement* par rapport aux deux directions privilégiées constituées par l'axe internucléaire (cas a) et par l'axe de rotation (cas b).

Le second cas se réalise toujours lorsque la composante i_l du nombre quantique azimuthal le long de l'axe internucléaire est nulle, c'est-à-dire dans le cas de tous les niveaux S et en particulier du niveau 2S initial des bandes γ .

Pour les termes P, D... le cas (b) de HUND peut aussi se présenter mais cela ne se produit que si la rotation de la molécule est assez rapide pour que son influence l'emporte sur le couplage entre le vecteur s et le vecteur $i_l \neq 0$ porté par l'axe internucléaire. Dans le cas du niveau 2P final des bandes γ ce couplage est suffisamment grand pour que s soit toujours quantifié par rapport à l'axe internucléaire. Le cas (a) de HUND est donc réalisé et cela se traduit par le fait que, dans un diagramme de FORTRAT, les branches des composantes 2P_1 et 2P_2 des doublets peuvent sensiblement se superposer par translation.

HILL et VAN VLECK ont traité complètement le problème de la distorsion rotationnelle des doublets moléculaires (24). On peut tirer de leur travail, dans les cas extrêmes (a) et (b) de HUND la valeur du terme d'énergie de rotation $F = \frac{E}{hc}$.

1° Pour l'état initial 2S des bandes γ ce terme F' est de la forme $Bm(m + 1)$ expression où $m = j \pm \frac{1}{2}$, j étant le nombre quantique total de la molécule. F' se subdivise donc

en deux termes qui, en général, sont légèrement distincts (25) mais qui, ici, s'écrivent très sensiblement :

$$F'_1 = B \left(j + \frac{1}{2} \right) \left(j + \frac{3}{2} \right) \text{ et } F'_2 = B \left(j - \frac{1}{2} \right) \left(j + \frac{1}{2} \right)$$

de telle sorte que $F'_1(j) = F'_2(j+1)$.

2° Pour l'état final 2P le terme F'' s'écrit $b(j(j+1) - i^2)$ j ayant la même signification que ci-dessus et i étant égal à $i_l - s = \frac{1}{2}$ pour le terme 2P_1 et à $i_l + s = \frac{3}{2}$ pour 2P_2 .

Dans ces expressions j prend des valeurs $(2k+1)\frac{1}{2}$ et est soumis à la règle sélection de $\Delta j = \pm 1$ ou 0, de là six branches possibles pour chaque composante :

$$R_1 = \nu_0 + F'_1(j) - F''(j-1) \quad R_2 = \nu_0 + F'_2(j) - F''(j-1)$$

$$Q_1 = \nu_0 + F'_1(j) - F''(j) \quad Q_2 = \nu_0 + F'_2(j) - F''(j)$$

$$P_1 = \nu_0 + F'_1(j) - F''(j+1) \quad P_2 = \nu_0 + F'_2(j) - F''(j+1)$$

qui se réduisent à quatre par suite de la coalescence de R_2 avec Q_1 et de P_1 avec Q_2 (37).

Si nous posons $J = j - \frac{1}{2}$ et si nous numérotions les raies par leur J final en émission (état 2P) qui prend des valeurs entières, il vient :

$$(1) \begin{cases} R_J = R_2 + Q_1 = A + BJ + CJ^2 & C = B - b \\ Q_J = Q_2 + P_1 = A - BJ + CJ^2 \\ R'_J = R_1 = A + 2B + 3BJ + CJ^2 & A = \nu_0 + \frac{b}{4} + bi^2 \\ P_J = P_2 = A + 2B - 3BJ + CJ^2 \end{cases}$$

Ces formules s'identifient à celles utilisées par M. GUILLERY et par SCHMID, si on pose :

$$m(\text{GUILLERY}) = J$$

$$\nu_0 + \frac{B}{4}(\text{GUILLERY}) = \nu_0 + \frac{b}{4} - bi^2$$

et si on numérote les raies au moyen du m initial au lieu du J final en émission.

La loi de répartition des intensités peut également se tirer du travail de HILL et VAN VLECK (24). Ces auteurs donnent en effet les probabilités de passage de j à $j - 1, j, j + 1$ pour les bandes ${}^2P - {}^2S$ en émission ($a \rightarrow b$). Ce sont aussi les probabilités de passage de j à $j - 1, j, j + 1$ pour les bandes ${}^2S - {}^2P$ en absorption, compte tenu du facteur de BOLTZMANN et de ce que la dénomination des branches correspondant à ces transitions est différente dans les deux cas.

L'intensité des raies composantes de ${}^2S - {}^2P_1$ en absorption est alors proportionnelle au produit du facteur de BOLTZMANN par une probabilité *a priori* définie par :

$$R : Q : R' : P = \frac{(2j+1)(6j+1)}{32j} : \frac{(2j+1)(6j+5)}{32(j+1)} : \frac{(2j+1)(2j+3)}{32(j+1)} : \frac{4j^2-1}{32j}$$

j désignant ici le j de l'état 2P , initial pour l'absorption.

Quant au facteur de BOLTZMANN il s'exprime par :

$$\begin{aligned} \text{Exponentielle} \left[\frac{-h^2}{8\pi^2 I} \frac{1}{KT} (j(j+1) - i^2) \right] \\ = \text{exponentielle} \left[\frac{-hcb}{KT} (j(j+1) - i^2) \right] \end{aligned}$$

la signification de j étant ici encore la même.

Analyse des bandes (0,0) et (1,0). — Une analyse du spectre d'absorption observé par moi n'est praticable, même en utilisant des données déjà connues, que pour les composantes 2P_1 des bandes étudiées car, pour ces composantes seules, il est possible, loin de l'origine, de résoudre complètement les raies constituanes.

Les analyses antérieures avaient toujours été faites sur des spectres d'émission. Le premier travail à citer est celui de

M. GUILLERY (17) qui a étudié les bandes (2,0) (3,0) (4,0) (4,1). Plus récemment SCHMID (18) a étudié, entre autres les bandes (0,0) et (1,0). Voici, d'après lui les coefficients relatifs aux composantes 2P_1 des bandes étudiées :

Bande	Origine	B	b (pour 2P_1)
(0,0)	44 199,1	1,968	1,674
(1,0)	46 539,5	1,957	1,674

J'ai voulu d'abord vérifier qu'avec ces données, on peut représenter correctement les longueurs d'onde observées par SCHMID. Le calcul m'a montré qu'il n'en est rien. Si on essaie de représenter les résultats de SCHMID par les formules (1) en utilisant les valeurs de B, b ; qu'il indique, on constate un désaccord systématique entre les valeurs calculées et observées, désaccord qui croît en même temps que J et atteint pour $J = 40$, pour toutes les branches indistinctement, une valeur de l'ordre de grandeur de la distance de deux raies successives d'une même branche (1). Le tableau (VI), montre ce fait pour la bande (0,0) :

Colonnes (I) valeurs ν_c calculées d'après les données de SCHMID, colonnes (II) valeurs ν_0 observées par lui, colonnes (III) $\nu_0 - \nu_c$.

Le désaccord étant le même pour toutes les branches, il cesse si l'on agit sur la valeur de la constante C des formules (1).

Si on prend $A = 44\,201,5$, $B = 1,968$, $b = 1,661$, on arrive à représenter correctement à la fois les résultats de SCHMID et les miens.

Il en est de même pour la bande (1,0) si on prend $A = 46\,539$, $B = 1,957$, $b = 1,663$.

(1) On ne peut invoquer pour expliquer ce désaccord, l'existence d'une distorsion rotationnelle qui, pour J grand, modifierait la molécule de l'état (a) vers l'état (b) de Hund, car $\nu_0 - \nu_c$ est positif.

Si on remarque que la valeur du coefficient b pour l'état 2P_1 , $n'' = 0$, ne peut être obtenue par SCHMID que par l'analyse des deux bandes en question, les autres bandes étudiées par lui ne comportant pas cet état final, il est assez difficile d'expliquer pourquoi cet auteur attribue à b une valeur qui ne représente pas ses propres résultats.

Il est vrai que cette valeur est en accord avec celle qu'on déduit des mesures de JENKINS, BARTON, MULLIKEN (19) relatives aux bandes β . On peut cependant remarquer que ces derniers expérimentateurs n'ont étudié que des bandes pour lesquelles n'' a une valeur élevée. En représentant conformément à la formule de KRATZER (26) la variation de b en fonction de n'' par une relation linéaire $b = b_0 - \alpha n''$, ils trouvent $b_0 = 1,6754$.

Au contraire, l'application de cette même relation aux données résultant des analyses de M. GUILLERY (17) relatives aux bandes γ donne $b_0 = 1,663$, valeur qui me paraît voisine de la valeur réelle de ce coefficient.

Dans les tableaux VII et VIII j'ai fait figurer : colonnes P, Q, R, R' les nombres d'onde et les intensités des différentes raies calculés d'après les données énoncées ci-dessus : colonne II, les nombres d'onde des maxima qu'on doit observer si on admet que la résolution de deux raies voisines, avec le spectrographe que j'ai employé, exige entre elles une différence de nombres d'ondes au moins égale à 4 cm.^{-1} colonne I les maxima observés.

On remarquera que l'accord est bon, tant au point de vue de la position des raies qu'à celui de l'intensité relative de deux raies voisines (par exemple raies 44 478 à 44 588,5 de la bande (0,0) raies 46 771, 46 871,5 à 46 945,5 de (1,0). Près de l'origine, il est difficile d'établir une correspondance entre les valeurs calculées et observées à cause, d'une part de l'existence de la composante 2P_2 , d'autre part, du pouvoir de résolution insuffisant.

TABLEAU VII (Bande 0,0)

I	II						
44180,5	Arête P 44181,5	Branche P	44177,2	0,49	44177,1	0,45	
			44177,85	0,52	44177,7	0,41	
			44179,15	0,55	44178,8	0,38	
			44181,1	0,54	44180,6	0,33	
			44184,55	0,50	44182,95	0,28	
			44186,75	0,44	44185,95	0,23	
			44190,5	0,36	44189,55	0,20	
			44194,8	0,27	44193,8	0,16	
			44199,85	0,16	44198,65	0,13	
44203	Arête Q 44202	Branche Q	44198,35	1,30	44198,55	1,52	
			44198,8	1,00	44199,3	1,65	
			44199,85	0,70	44201,15	1,71	
		R'		R		Q	
		44205,4	0,17	44203,75	1,30	44202,75	1,73
		44206,65	1,58	44205,4	1,72		
				44208,65	1,66		
44210,5	44212,3	44211,15	0,30	45210,15	1,85	44212,5	1,56
				44214,25	2,0		
44218,5	44218,3	44218,5	0,40	44219,0	2,1	44217,05	1,38
44223,5	44223,9	44225,9	0,49	44224,35	2,1	44222,1	1,22
	44229,5			44230,3	2,1	44227,8	1,07
44234	44235,65	44233,95	0,56	44236,9	2,0	44234,1	0,92
44243	44243,1	44242,65	0,60	44244,05	1,9	44241,05	0,77
44252,5	44251,25	44251,9	0,63	44251,9	1,75	44248,6	0,62
44262,5	44260,7	44261,8	0,63	44260,35	1,56	44256,75	0,50
						44265,55	0,40
44270,5	44270,9	44272,35	0,62	44269,3	1,37	44274,95	0,30
44278	44279			44279	1,20		
44283	44287,2	44284,4	0,58			44284,95	0,22
				44289,2	1,00		
44297	44297,9	44295,2	0,53			44295,55	0,16
				44300,05	0,83		
44311,5 (1)	44309,6	44307,4	0,47			44306,8	0,11
44321,5	44322,1	44320,45	0,42	44311,6	0,68		
44335	44335,0	44334,1	0,37	44323,85	0,55	44318,65	0,08
				44336,35	0,43	44331,1	0,06
44347	44348,5	44348,25	0,32	44348,75	0,34	44344,15	0,04
						44357,9	0,03

(1) Les raies observées sont, à partir d'ici, séparées par des minima très nets.

I	II	R'		R		Q	
44363,5	44363,45	44363,35	0,27	44363,65	0,24		
44380,5	44378,0	44378,55	0,22	44377,25	0,175	44372,3	0,02
44391,5 ⁽¹⁾ f	44387,1					44387,1	0,015
44395	44394,05	44394,5	0,18	44393,4	0,13		
44403 ⁽¹⁾ f	44402,65					44402,65	0,010
44411	44410,35	44411,15	0,14	44409,15	0,09		
44419 ⁽¹⁾ f	44419,25					44419,25	0,005
44428	44427,35	44428,5	0,11	44425,6	0,065		
44442,5	44444,9	44446,3	0,08	44442,5	0,045		
44461,5	44462,5	44463,85	0,06	44460,2	0,035		
{ 44478 ⁽²⁾ f	44478,6			44478,6	0,025		
{ 44482 F	44483,95	44483,95	0,04				
{ 44496 f	44497,3			44497,3	0,016		
{ 44500 F	44503,6	44503,6	0,03				
{ 44516 f	44516,75			44516,75	0,010		
{ 44521,5 F	44524,0	44524,0	0,02				
{ 44536,5 f	44536,85			44536,85	0,005		
{ 44543,5 F	44544,6	44544,6	0,015				
{ 44556,5 f	44557,55			44557,55	0,0035		
{ 44565,5 F	44566,5	44566,5	0,010				
{ 44577 f	44578,8			44578,8	0,002		
{ 44588,5 F	44588,85	44588,85	0,008				
44603	44600,75			44600,75			
44614	44612,45	44612,45	0,005				
44623	44623,25			44623,25			
44638	44634,9	44634,9					
44647	44646,25			44646,25			
44661	44658,9	44658,9					
44672 ⁽³⁾	44670,2			44670,2			
44687	44683,5	44683,5					

⁽¹⁾ Les composantes Q, très faibles, jusque-là couvertes par leurs voisines apparaissent.

⁽²⁾ R et R' se séparent; leurs intensités relatives sont comme celles calculées.

⁽³⁾ Cette raie anormalement intense, coïncide avec l'arête Q de $^{25}\text{S} - ^{25}\text{P}_1 \gamma (1,1)$.

TABLEAU VIII (Bande 1,0)

46514	Arête P 46519	Branche P	46513,95		0,49	46513,65	0,45
			46514,8		0,52	46513,95	0,41
			46516,25		0,55	46514,8	0,38
			46518,3		0,54	46516,3	0,33
			46520,95		0,50	46518,35	0,28
			46524,15		0,44	46521,05	0,23
46537	Arête Q 46539	Branche Q	46527,95		0,36	46524,3	0,20
			46532,35		0,27	46528,1	0,16
			46537,3		0,16	46532,55	0,13
			46535,8		1,30	46537,6	0,10
			46536,3		1,00	46535,85	1,52
			46537,35		0,70	46536,55	1,65
46548,5	46549	R'		R		46537,85	1,71
						46539,7	1,73
						46541,25	1,30
						46544,1	1,58
						46547,5	1,85
						46551,45	2,0
46554 (1)	46557,95	46555,8	0,40			46542,15	1,72
						46545,2	1,66
46562	46562,7	46563,15	0,49			46548,15	1,56
						46553,05	1,38
46570	46572,5	46571,0	0,56			46558,8	1,22
						46563,25	1,07
46577	46580,75	46579,6	0,60			46569,2	0,92
46585,5	46589,1	46590,75	0,63			46575,8	0,77
46596,5	46597,55	46600,4	0,63			46582,95	0,62
46607	46606,4	46608,65	0,62			46590,75	0,50
46616	46616,1	46619,5	0,58			46599,0	0,40
—	46624,5	46624,0	1,00			46607,9	0,30
46631	46633,4	46631,05	0,53			46617,45	0,22
46641	46645,5	46643	0,47			46627,55	0,16
46657 (2)	46656,55	46655,65	0,42			46638,3	0,11
46668	46669,2	46668,95	0,37			46649,5	0,08
46681	46682,5	46682,7	0,32			46661,4	0,055
46695	46696,45	46697,1	0,27			46669,45	0,43
46709,5	46711,8	46713,35	0,22			46682,3	0,34
46725	46726,3	46727,7	0,18			46695,75	0,24
46742,5	46741,5	46742,8	0,14			46709,75	0,175
46759	46758,6	46760,55	0,11			46724,4	0,13
						46739,5	0,09
						46755,3	0,065

(1) Raies calculées non résolubles, à peu près équidistantes et également intenses.

(2) Les raies observées sont, à partir d'ici, séparées par des minima très nets.

I		II		R		R		
{ 46771	f	46771,65				46771,65	0,045	intensités relatives comme celles prévues
{ 46774	F	46777,95	46777,95	0,08				
46786		46788,65				46788,65	0,035	
46795		46795,85	46795,85	0,06				
46806		46806,15				46806,15	0,025	
46814,5		46814,4	46814,4	0,04				
46823,5		46824,3				46824,3	0,016	
46834		46833,4	46833,4	0,03				
46844		46843,0				46843,0	0,010	
46852		46853,1	46853,1	0,02				
46862		46862,3				46862,3	0,005	apparence de doublets, intensités relatives en accord avec celles prévues
{ 46871,5	F	46873,4	46873,4	0,015				
{ 46879,5	f	46882,15				46882,15	0,0035	
{ 46893,5	F	46894,3	46894,3	0,010				
{ 46900	f	46902,45				46902,45	0,002	
{ 46913,5	F	46915,75	46915,75	0,008				
{ 46923	f	46923,8				46923,8	0,0015	
{ 46936,5	F	46937,8	46937,8	0,005				
{ 46945,5	f	46945,4				46945,4	0,0008	
46961		46960,4	46960,4	0,0035				
46986		46983,6	46983,6					
47006		47007,35	47007,35					
47030,5		47031,6	47031,6					

CHAPITRE II

Définition et mesure des constantes d'absorption.

I

Définitions.

Densité optique et coefficient d'absorption. — Considérons un faisceau cylindrique de lumière monochromatique de fréquence ν , transportant un flux d'énergie $I_\nu d\nu$. Ce faisceau traverse une couche d'épaisseur dx d'un milieu absorbant, et la puissance absorbée peut s'écrire :

$$dI_\nu d\nu = \beta_\nu (I_\nu d\nu) dx.$$

Si la couche absorbante est d'épaisseur finie x et si $I'_\nu d\nu$ désigne le flux émergent, on est conduit à :

$$I'_\nu = I_\nu e^{-\beta_\nu x} \quad \text{ou} \quad I'_\nu = I_\nu \cdot 10^{-b_\nu x}.$$

Ces relations définissent deux coefficients β_ν et b_ν qui sont tous deux désignés sous le nom de coefficient d'absorption de la substance étudiée dans les conditions où elle se trouve. Dans ce qui suit, sauf indications contraires, nous utiliserons le coefficient $b_\nu = \beta_\nu \log_{10} e = 0,434 \beta_\nu$.

La densité optique de la couche absorbante $d_\nu = \log_{10} \frac{I_\nu}{I'_\nu}$ est liée à ce coefficient par la relation $d = bx$.

On peut appeler coefficient d'absorption spécifique l'expression $a_v = \frac{b_v}{\rho}$; ρ désignant la masse spécifique de l'absorbant. Dans le cas d'un gaz parfait, à la température absolue T , sous la pression p , l'expression $A_v = b_v \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} = \rho_0 a_v$ est également rapportée à une masse constante de gaz. On peut l'appeler coefficient d'absorption rapporté à 1 cm. du gaz pris dans les conditions normales (p_0, T_0).

Intensité d'une raie d'absorption. — L'intensité d'une raie d'absorption peut être définie comme la probabilité pour qu'une molécule participe à l'absorption des différentes radiations constituant cette raie, le flux énergétique incident, ayant, pour chacun des intervalles spectraux ($\nu, \nu + d\nu$) la valeur $1 \times d\nu$ watt par centimètre carré.

Si alors $N_\nu d\nu dx$ est le nombre de molécules qui absorbent des radiations de l'intervalle ($\nu, \nu + d\nu$) on a la relation :

$$h\nu N_\nu d\nu dx = \beta_\nu d\nu dx$$

et, si la raie est assez étroite, il vient :

$$h\nu \int_{\text{raie}} N_\nu d\nu = \int_{\text{raie}} \beta_\nu d\nu.$$

Si Ndx est le nombre total de molécules de la couche x , P l'intensité cherchée de la raie d'absorption, on a :

$$P = \frac{1}{N h \nu} \int_{\text{raie}} \beta_\nu d\nu.$$

Si donc on compare deux raies voisines, leurs intensités seront entre elles comme les aires des courbes d'absorption correspondantes.

Cette définition, généralement admise (27), échappe à

toute difficulté d'interprétation ⁽¹⁾. D'autre part, il est possible de lier comme l'a fait EINSTEIN (28) l'intensité ainsi définie de la raie d'absorption, à celle, de définition beaucoup plus aisée, de la raie d'émission correspondante.

II

Mesures.

Méthode de photométrie photographique. — Les mesures faites dans ce travail concernent les radiations ultra-violettes de longueur d'onde voisine de 2 200 Å. Deux méthodes de mesure des constantes d'absorption peuvent être envisagées : la méthode photo-électrique et la méthode photographique. La première est pratiquement inapplicable à cause de l'insuffisance de son pouvoir de résolution ou, si l'on veut, de l'insuffisance de brillance spectrale des sources dans le domaine de radiations étudiées.

Les principes de la photométrie photographique ont déjà

(1) Il n'en serait pas de même si on définissait l'intensité de la raie comme la probabilité pour qu'une molécule participe à l'absorption, le flux énergétique incident se composant d'un nombre déterminé de quanta par centimètre carré et par unité de temps. L'intensité ainsi définie désignerait alors la probabilité de rencontre suivie d'absorption, entre une molécule et un quantum.

Dans le calcul ci-dessus, le flux est $\int d\nu$ watt par centimètre carré soit $\frac{\int d\nu}{h\nu}$ quanta par centimètre carré et par seconde. L'intensité serait alors :

$$P = \frac{1}{N} \frac{\int \beta_\nu d\nu}{\int d\nu}$$

expression qui ne signifie rien, le dénominateur pouvant présenter toute valeur. On ne pourrait donner de signification à cette expression que de façon toute conventionnelle.

été exposés longuement par FABRY et BUISSON (29) et de nombreux autres auteurs (30). Résumons-les rapidement. Si une plaque photographique reçoit pendant le temps t , l'éclairement E , elle prend, une fois traitée complètement, la densité D . Dans les limites d'exposition normale, $D = A + \gamma \log (Et^p)$, γ étant le facteur de contraste, p le coefficient de SCHWARZSCHILD.

J'ai employé, toutes les fois qu'il a été possible des temps de pose égaux. Soient alors divers spectres obtenus en interposant successivement sur le trajet du faisceau, la source ayant une intensité constante, 1^o des réducteurs de densités respectives connues : $0, d_1, d_2 \dots$ 2^o la couche absorbante de densité d . Les densités correspondant à une même longueur d'onde sur la plaque prennent les valeurs respectives $D_0, D_1, D_2 \dots D$. Les couples de valeurs $(0, D_0) (d_1, D_1) (d_2, D_2)$ permettent de tracer la droite $D = D_0 - \gamma d$ ou plus généralement la courbe $D = f(d)$. La mesure de D donne alors d .

Dans un petit nombre de cas, j'ai été obligé d'étalonner en gardant E constant et en faisant varier le temps de pose. Si alors t désigne le temps de pose le plus long, t' le temps de pose réduit, cette réduction équivaut à l'introduction, à durée de pose constante, d'un réducteur de densité $d = \log \left(\frac{t}{t'} \right)^p = p \log \frac{t}{t'}$.

L'application de cette méthode exige donc la connaissance de p qui était alors déterminé, pour la même longueur d'onde, sur des plaques de la même boîte.

Matériel expérimental. — SPECTROGRAPHIE. — Dans la partie la plus importante de ce travail, j'ai utilisé un spectrographe contenant deux prismes de quartz de 60°, l'un droit, l'autre gauche et dont toutes les arêtes ont pour longueur 57 mm. Les lentilles ont, pour la longueur d'onde 2200 Å, une dis-

tance focale égale à 45 cm. La dispersion sur la plaque, dans la région étudiée est $5 \text{ \AA}$ par millimètre.

SOURCE. — Les raies composantes des bandes étudiées étant fines, il était absolument nécessaire d'utiliser une source donnant un spectre continu. Dans le domaine spectral étudié, l'emploi d'un corps incandescent comme l'arc au charbon est impraticable sans monochromateur à cause de l'importance considérable du voile dû aux radiations diffusées de grande longueur d'onde. L'étincelle entre électrodes métalliques dans l'air ou mieux dans l'eau ne constitue pas une source assez stable pour la photométrie. De plus le fond continu obtenu n'est pas exempt de raies.

Ces considérations m'ont conduit à poursuivre, en collaboration avec D. CHALONGE, une série de recherches (31), qui ont abouti à la réalisation pratique d'une lampe donnant le spectre continu de l'hydrogène avec une grande intensité et qui se trouve longuement décrite par ailleurs (32). J'ai le plus souvent utilisé une lampe à électrodes intérieures, excitée par le courant secondaire d'un transformateur (1 200 à 2 000 volts aux bornes du tube, 20 à 50 milliampères). Une self, placée sur le circuit primaire permet de maintenir l'intensité du courant constante à 0,1 milliampère près. Dans ces conditions la brillance spectrale de la lampe demeure très sensiblement constante pendant plusieurs heures, les variations relatives de brillance étant sensiblement égales aux variations relatives d'intensité de courant (32). L'image de la partie centrale du capillaire est projetée sur la fente du spectrographe. Avec une fente de $3/100^{\text{e}}$ mm. et une pose de 4 à 6 minutes le spectre obtenu, parfaitement exempt de raies, présente une densité convenable jusque $2\,100 \text{ \AA}$ sans que les radiations de longueur d'onde plus grande produisent de voile.

PLAQUES. — Les plaques utilisées étaient, soit des Lumière-

Jouglà pour grands instantanés à l'iodobromure d'argent, soit des Crumière, marque Aviator. Les premières présentent l'avantage d'une grande sensibilité. Les secondes, moins sensibles, ont un facteur de contraste plus grand, une émulsion plus homogène et un grain plus fin. La sensibilité, pour les radiations étudiées, était augmentée considérablement par le dépôt d'une couche très mince d'huile obtenue par le procédé de DUCLAUX et JEANTET (33).

Pour éviter les inconvénients résultant de la modification de l'image latente après la prise du cliché (8), le développement n'a lieu que le lendemain. On lui donne une durée plutôt longue afin d'augmenter le facteur de contraste qui est toujours plus faible pour une plaque huilée que pour une plaque sèche (34). L'emploi d'une formule de révélateur due à BALDET (35) permet d'obtenir pour γ des valeurs relativement élevées.

RÉDUCTEURS D'INTENSITÉ. — Les réducteurs ont toujours été des réducteurs neutres, c'est-à-dire dont la densité est indépendante de la longueur d'onde. En dehors des différents prismes à polarisation (nicols, glans...) inutilisables à cause de l'absorption par eux des radiations étudiées, on pouvait s'adresser à différents systèmes (secteur tournant, lames métallisées...). J'ai porté mon choix sur deux d'entre eux :

1^o *Emploi de diaphragmes.* — J'ai employé suivant l'exemple de FABRY et BUISSON (29), des diaphragmes rectangulaires placés contre la face de sortie du dernier prisme du spectrographe. Il importe que ce soient effectivement ces diaphragmes qui limitent l'ouverture du faisceau. Il est nécessaire que le spectrographe soit parfaitement réglé et en particulier, que le diaphragme de plus grande ouverture soit éclairé uniformément dans toute son étendue. Les ouvertures sont rectangulaires. Le grand côté, constant, de longueur 32 mm. est disposé dans le plan de section principale afin de

ne pas modifier le pouvoir de résolution du prisme. Les petits côtés ont respectivement pour longueur, à 0 mm 1. près : 16, 12, 8, 6, 4, 3 et 2 mm., ce qui réalise les densités 0 ; 0,124 ; 0,30 ; 0,43 ; 0,60 ; 0,73 ; 0,90. L'erreur absolue sur la réalisation de ces densités, qui est maximum pour la dernière d'entre elles ne dépasse pas 0,01.

2° *Emploi de grilles.* — Dans les cas où l'éclairement uniforme des prismes ne pouvait être réalisé (par exemple lorsqu'il importait d'utiliser la plus grande étendue possible des prismes), j'ai utilisé des grilles placées contre la lentille projetant sur le spectrographe l'image de la source. Ces grilles sont des toiles métalliques en laiton noircies par oxydation dans une flamme. Les précautions à observer dans leur emploi sont très complètement exposées dans un article de HARRISON (36). Les phénomènes de diffraction sont négligeables, et les réducteurs réalisés neutres si l'image de la source est large vis-à-vis de la fente du spectrographe (ou inversement d'ailleurs). Je me suis placé dans ces conditions et j'ai toujours utilisé les grilles sur une grande étendue, sans jamais les superposer. Les densités ont été vérifiées constantes sur toute la surface et leur densité a été plusieurs fois déterminée soit par étalonnage en place au moyen de diaphragmes sur le prisme, soit par mesure directe au microphotomètre de LAMBERT et CHALONGE (37) par interposition dans une partie large du faisceau tombant sur la cellule photo-électrique. Elles présentent les valeurs 0,13 ; 0,38 ; 0,57 ; 0,78 ; 0,98 connues à 0,02 près.

MICROPHOTOMÈTRE. — Les mesures de densité des plaques ont été faites au moyen du microphotomètre enregistreur de LAMBERT et CHALONGE (37). L'image d'un filament incandescent est projetée sur une fente dont l'objectif d'un microscope donne, sur le cliché, une petite image. Le faisceau tombe ensuite sur une cellule photo-électrique dont le courant, amplifié, produit la déviation du spot d'un galvano-

mètre. Sur une feuille de papier sensible, dont le mouvement commande celui du cliché, s'inscrit une courbe dont les abscisses sont proportionnelles aux longueurs prises sur le cliché, et les ordonnées au flux reçu par la cellule.

Soit y_0 la déviation correspondant à une partie non impressionnée de la plaque, y la déviation correspondant à un point déterminé du spectre. La densité de la plaque en ce point est $\log \frac{y_0}{y} = D$. La courbe $(-\log y)$ fonction de d (densité du réducteur) est, à une translation près, la courbe D fonction de d .

Certains clichés présentent un léger voile. Pour en tenir compte déterminons la déviation du spot pour un point de la plaque où le voile est nul, soit y_0 , pour le point étudié du spectre soit y' , pour un point voisin de la plaque en dehors du spectre soit y'_0 . En admettant, ce qui n'est qu'une approximation, que la densité du voile s'ajoute purement et simplement à la densité que le spectre aurait présenté en l'absence de voile, la déviation y qu'on aurait observée dans ce cas eût été telle que $\log y = \log y' + \log \frac{y_0}{y'_0}$.

Pendant la durée de l'enregistrement, se produit une dérive du spot (37). Lorsque le fonctionnement de l'appareil est bon, cette dérive est très régulière. En l'enregistrant un peu avant et un peu après le spectre proprement dit, on rapporte la courbe à un système d'axes obliques faisant entre eux près de 90° .

Pour vérifier la constance de l'appareil, on introduit sur le faisceau avant et après chaque enregistrement, la plaque étant enlevée, un écran de densité fixe. La déviation correspondante du spot doit demeurer constante. Elle ne varie jamais de plus de $1/50^e$ de sa valeur.

III

Influence du pouvoir de résolution.

Pouvoir de résolution du spectrographe. — Lorsque le coefficient d'absorption varie rapidement avec la longueur d'onde, comme c'est le cas pour les bandes de l'oxyde azotique, le pouvoir de résolution pratique du spectrographe et du microphotomètre influent considérablement sur les résultats observés.

Considérons d'abord l'influence du pouvoir de résolution du spectrographe. Celui-ci est limité pratiquement par la réalisation géométrique imparfaite des différentes pièces, par la diffraction, par le grain de la plaque, par la largeur de la fente. Dans les conditions où les mesures ont été faites (diaphragmes sur le prisme) la largeur de la tache de diffraction correspondant à une fente infiniment étroite est environ $5\ \mu$. La largeur de la fente est $30\ \mu$. Le grain de la plaque peut être évalué à une dizaine de microns. La dispersion sur la plaque étant $5\ \text{\AA}$ par millimètre on déduit de ces données la possibilité pratique de séparer deux raies telles que $\Delta\lambda = 0,15\ \text{\AA}$. Ce fait étant vérifié, on peut en déduire que la réalisation géométrique du spectrographe est bonne.

Il est difficile d'apprécier le rôle du grain de la plaque. Les considérations qui suivent ne sont donc qu'approchées. Nous pouvons admettre qu'au point de la plaque où ne devrait exister que la radiation de fréquence ν se superposent en réalité toutes les radiations comprises entre $\nu - \alpha$ et $\nu + \alpha$, la répartition des intensités entre ces différentes radiations étant uniforme. Calculons la densité observée. Il est facile de voir que tout se passe comme si, le spectre étant pur, la densité de l'absorbant était :

$$\delta' = \text{Log} \frac{\int_{\nu-a}^{\nu+a} d\nu}{\int_{\nu-a}^{\nu+a} e^{-\beta_{\nu} x} d\nu}.$$

Dans le cas où $\beta_{\nu} x$ est faible, δ' se réduit à $\beta_m x$, β_m étant le coefficient d'absorption moyen entre $\nu - a$ et $\nu + a$.

Dans le cas général, on peut remarquer que :

1° Le coefficient d'absorption apparent n'est pas égal au coefficient d'absorption moyen entre $\nu - a$ et $\nu + a$;

2° Il dépend de x et décroît quand x croît. Tout se passe comme si les premières couches de gaz absorbaient plus que les suivantes.

S'il s'agit d'une raie isolée de largeur b inférieure à a , ce phénomène peut prendre une importance considérable. Le calcul montre que si simplement $a = 3b$, il est pratiquement impossible d'atteindre la valeur de β_m .

L'étude de la variation apparente de δ' en fonction de x peut jusqu'à un certain point donner des indications sur la fonction β_{ν} de ν (38).

Pouvoir de résolution du microphotomètre. — Considérons maintenant l'influence de la largeur de la fente du microphotomètre. Dans ce travail elle est en général $2/10^6$ mm. et le grandissement de l'objectif qui la projette étant $1/10^6$, l'image obtenue sur le cliché a pour largeur 20μ . Une petite fente, placée presque dans son plan, élimine la lumière diffusée que nous négligerons.

Avant tout calcul, remarquons que si la largeur de l'image F de la fente du microphotomètre est inférieure à celle de la fente du spectrographe, il ne s'introduit pas, du fait qu'elle est finie, de modifications considérables de la densité apparente car le pouvoir de résolution imparfait du spectrographe a déjà « uniformisé » le coefficient d'absorption sur toute l'étendue couverte par F . Pour préciser, la densité

sur la plaque d'une raie de largeur réelle $0,05 \text{ \AA}$, étudiée avec un spectrographe dont la fente couvre un intervalle spectral de $0,15 \text{ \AA}$ est parfaitement mesurée si la fente microphotométrique ne couvre que l'intervalle spectral $0,10 \text{ \AA}$.

Examinons cependant le rôle de la largeur finie de la fente du microphotomètre. Soit Δ la densité de la plaque au point où la radiation moyenne présente est ν et soit $\nu - c$, $\nu + c$ l'intervalle spectral couvert par la fente en question. On trouvera, pour valeur de la densité, non pas Δ mais :

$$\Delta' = \text{Log} \frac{\int_{\nu-c}^{\nu+c} d\nu}{\int_{\nu-c}^{\nu+c} e^{-\Delta d\nu}} = \text{Colog} \frac{1}{2c} \int_{\nu-c}^{\nu+c} e^{-\Delta d\nu}.$$

Cette expression se réduit à Δ_m , valeur moyenne de Δ entre $\nu - c$ et $\nu + c$ dans deux cas :

1° Δ est petit. On a alors $\Delta' = \text{Colog} (1 - \Delta_m) \neq \Delta_m$. Ceci correspond à une faible densité du cliché, donc à une densité forte de l'absorbant, circonstance mauvaise au point de vue du pouvoir de résolution du spectrographe, avantageuse au point de vue des autres erreurs ;

2° $(\Delta_0 - \Delta)$ est petit, Δ_0 désignant la densité du spectre obtenu lorsqu'on ne place rien sur le trajet du faisceau tombant sur le spectrographe.

Dans les limites d'exposition normale, on a en effet $\Delta = \Delta_0 - \gamma\delta'$, δ' étant la densité effective de l'absorbant vis-à-vis du spectrographe, étudiée au paragraphe précédent. Si $\Delta_0 - \Delta$ est petit, δ' l'est également. Dès lors :

$$\frac{1}{2c} \int_{\nu-c}^{\nu+c} e^{-\Delta} d\nu = \frac{e^{-\Delta_0}}{2c} \int_{\nu-c}^{\nu+c} e^{\gamma\delta'} d\nu \neq e^{-\Delta_0} (1 + \gamma\delta'_m),$$

δ'_m désignant la valeur moyenne de δ' entre $\nu - c$ et $\nu + c$.
Il vient ensuite :

$$\Delta' = \text{Colog} \frac{1}{2c} \int_{\nu-c}^{\nu+c} e^{-\Delta} d\nu = \text{Colog} e^{-(\Delta_0 - \gamma \delta'_m)} = \Delta_m.$$

Les circonstances sont, cette fois, bonnes vis-à-vis du pouvoir de résolution du spectrographe (car $\delta' = \delta_m$ entre $\nu - a$ et $\nu + a$) mais nous le verrons, mauvaises au point de vue des autres erreurs.

Reste à considérer le cas général où ni Δ , ni $\Delta_0 - \Delta$ ne sont petits. En supposant toujours les conditions d'exposition normale, on peut établir que la densité δ'' qu'on attribue définitivement à l'absorbant s'écrit :

$$\delta'' = \frac{1}{\gamma} \text{Log} \frac{1}{2c} \int_{\nu-c}^{\nu+c} e^{\gamma \delta'} d\nu.$$

expression dans laquelle intervient γ facteur de contraste, donc qui dépend de la plaque et des conditions de développement.

Conclusions. — I. MESURE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION. — Eu résumé, si les pouvoirs de résolution du spectrographe et du microphotomètre sont insuffisants, il est impossible d'atteindre, non seulement β_ν fonction de ν , mais même une valeur de β_ν qui a subi deux moyennes dans l'étendue de l'intervalle spectral non résolu.

Pour fixer les idées, si la largeur des images des fentes respectives du spectrographe et du microphotomètre est de l'ordre du double de la largeur de la raie supposée obtenue avec un pouvoir de résolution infini, on pourra atteindre cette valeur moyenne à 10 ou 15 0/0 près, les autres causes d'erreur étant négligées.

Si ces conditions ne peuvent être observées, il faudra utiliser l'absorbant en couches de densité faible, mais alors les autres causes d'erreur deviennent très graves. La méthode photoélectrique est alors préférable,

Remarquons enfin que toutes les difficultés précédentes seraient tournées si on utilisait une source monochromatique, la fente pouvant alors être large. Il faudrait cependant que la raie d'émission utilisée soit notablement plus fine que la raie d'absorption à étudier. D'autre part, le coefficient d'absorption relatif à un point déterminé de la raie d'absorption n'est pas la grandeur physique la plus importante caractérisant cette raie.

II. MESURE DE L'INTENSITÉ D'UNE RAIE. — Si on veut maintenant déterminer l'aire de la courbe d'absorption $\int_{\text{raie}} \beta_v dv$ deux méthodes se présentent :

1° employer un grand pouvoir de résolution et par conséquent tracer correctement β_v fonction de v ;

2° employer au contraire une fente de grande largeur $2a$ couvrant complètement la raie qu'on obtiendrait avec un pouvoir de résolution infini.

Le coefficient d'absorption apparent mesuré au centre de la raie est alors, au moins si la densité de l'absorbant est faible

$$\beta_m = \frac{1}{2a} \int_{v-a}^{v+a} \beta_v dv = \frac{1}{2a} \int_{\text{raie}} \beta_v dv = kP.$$

P étant l'intensité de la raie. L'inconvénient de cette méthode réside en ce que les faibles densités sont mal mesurées par la méthode photographique.

IV

Discussion des erreurs.

Détermination de la densité optique de l'absorbant. — Dans ce qui suit nous supposons que le spectre est pur, mais que l'absorbant présente la densité optique apparente étu-

diée ci-dessus que nous désignerons maintenant par d , la densité optique correspondante de la plaque étant D (logarithmes décimaux). Nous supposerons les conditions d'exposition normale. Dès lors avec les notations de (II) on a :

$$d = \frac{D_0 - D}{\gamma}.$$

L'erreur sur d a son origine :

1° Dans la détermination de D et cela à cause :

a) du voile ;

b) des erreurs faites au microphotomètre ;

2° Dans la valeur même de D qui n'est pas celle qui aurait dû être par suite :

a) des erreurs sur le temps de pose et l'intensité de la source ;

b) de l'hétérogénéité de la plaque et de la couche d'huile ;

3° Dans le tracé de la courbe d'étalonnage qui est erroné par la suite de :

a) l'intervention des mêmes causes que ci-dessus pour chaque spectre d'étalonnage. L'erreur qui en résulte peut être relativement faible si la courbe est déterminée par un nombre suffisant de points, car en dessinant la courbe, on fait en quelque sorte une moyenne ;

b) la méconnaissance de la densité exacte des réducteurs.

Nous nous placerons dans le cas, le plus souvent réalisé ici, de l'absence de voile. Les erreurs sur le temps de pose et l'intensité de la source sont négligeables.

L'erreur faite au microphotomètre s'écrit, avec les notations de (II) : $\Delta D = \log_{10} e \left(\frac{\Delta y_0}{y_0} + \frac{\Delta y}{y} \right)$. Le second terme traduit une erreur de lecture. Elle est d'autant plus faible que y est plus grand (donc d plus grand) et n'excède jamais $1/125$. Le premier terme $\frac{\Delta y_0}{y_0}$ porte sur une grandeur non mesurée et traduit une variation du microphotomètre. Il est de l'ordre de $1/100^e$. Au total, l'usage du microphotomètre intro-

duit sur D une erreur absolue inférieure à $1/100^e$, donc, sur d une erreur absolue inférieure à $\frac{\gamma}{100}$, qui ne s'annule pas en même temps que d et diminue quand d augmente.

L'erreur due à l'hétérogénéité de la plaque et de la couche d'huile est plus grave. Elle se traduit par le fait que D_0 et γ n'ont pas, au point considéré, la valeur moyenne qu'ils ont aux différents points de la plaque utilisés pour l'étalonnage. Il en résulte pour d l'erreur absolue $\frac{\Delta D_0}{\gamma} + d \frac{\Delta \gamma}{\gamma}$ qui ne s'annule pas avec d et augmente quand d augmente. Elle peut atteindre 0,03 à 0,04.

En définitive, l'erreur absolue sur d , pratiquement indépendante de d , donc *très grave pour les faibles densités*, peut atteindre 0,06. Des moyennes permettent d'améliorer la précision des mesures, mais il faut encore ajouter l'erreur sur la densité des réducteurs étudiée dans (II), et qui, cette fois, croît avec d .

Détermination du coefficient d'absorption. — Le résultat des mesures qui précèdent est la densité effective de l'absorbant. Si on veut atteindre son coefficient d'absorption de nouvelles causes d'erreurs apparaissent que nous nous contenterons de signaler :

- a) dans la détermination de la longueur du tube et la convergence du faisceau qui le traverse ;
- b) dans la détermination de la pression du gaz et l'influence de la température sur le coefficient d'absorption ;
- c) dans le défaut de pureté du gaz ;
- d) dans le fait que l'indice de réfraction du gaz est différent de l'unité.

Si, en effet, on remplace, dans le tube d'observation, le gaz par le vide, il se produit une modification de la marche des rayons et du pouvoir réflecteur à l'entrée et à la sortie du tube.

Il est facile de voir que ces modifications sont négligea-

bles. J'ai en effet vérifié que l'indice du gaz n'est pas beaucoup plus grand à l'intérieur des bandes d'absorption qu'en dehors d'elles et que le coefficient d'extinction de la théorie électromagnétique intervenant dans l'expression du pouvoir réflecteur, conserve une valeur très faible, même si sa valeur réelle est notablement plus grande que celle observée.

CHAPITRE III

Étude du coefficient d'absorption de l'oxyde azotique.

I

Préparation du gaz.

La mesure du coefficient d'absorption de l'oxyde azotique nécessite comme condition primordiale la possibilité d'obtenir ce gaz exempt de tout autre, même transparent. Diverses réactions de chimie analytique permettent de préparer un produit relativement très pur. Sur les conseils de M. Champetier, que je remercie vivement, j'ai utilisé la réduction du nitrite de sodium par le sulfate ferreux en solution sulfurique. La solution de nitrite concentrée est chauffée vers 40°-45°. On y verse goutte à goutte la solution sulfurique de sulfate ferreux. Le dégagement gazeux, dont le débit atteint une vingtaine de litres à l'heure, est lavé dans l'eau, l'acide sulfurique et la potasse. Si on a pris soin de laisser se perdre au début environ dix litres de gaz la pureté peut atteindre 99,4 o/o.

Le gaz, conservé dans un gazomètre sur l'eau, est, avant son utilisation, maintenu un ou deux jours sur l'anhydride phosphorique. Puis il est soumis à la méthode de purification employée par Gray (3g) dans la détermination, aujourd'hui,

d'hui classique, du poids atomique de l'azote par analyse pondérale de l'oxyde azotique. Cette méthode consiste essentiellement en une série de distillations qui nécessitent l'emploi de l'air liquide.

Le gaz brut, enfermé initialement dans un ballon de cinq litres, est condensé partiellement à l'état liquide dans un premier piège. A travers le liquide on fait barboter le reste du gaz, que l'on condense plus loin à l'état solide. L'oxyde azoteux, très soluble dans l'oxyde azotique est ainsi éliminé. On procède ensuite à deux autres distillations, de l'état solide à l'état solide tout en faisant le vide. On arrive facilement à ce que la pression ne dépasse pas 1 mm. de mercure. De cette façon, l'azote est éliminé. On perd aussi beaucoup d'oxyde azotique, d'autant plus que l'on élimine chaque fois les queues. Finalement, on obtient environ un demi-litre de gaz pur, mesuré sous la pression atmosphérique.

Les récipients où le gaz est conservé et étudié ont été soigneusement lavés au mélange chromique. Ils ont été soumis plusieurs jours au vide obtenu par une pompe à palettes suivie d'une trompe à vapeur de mercure. Avant d'introduire le gaz, on a vérifié que, par suite des dégagements gazeux dans l'installation, la pression atteinte, en douze heures, n'a pas excédé quelques dixièmes de microns.

La pression du gaz est mesurée au moyen d'un manomètre barométrique, dont les tubes, de même section, ont pour diamètre intérieur 22 mm. Les visées sont faites au moyen d'un cathétomètre et donnent pour la pression une valeur connue à 1/10 mm. près, que l'on soumet aux corrections habituelles.

Bien que je n'aie jamais observé d'action de l'oxyde azotique sur le mercure (40) j'ai évité de maintenir la réserve de ce gaz en contact avec lui.

II

Courbes d'absorption.

Les courbes représentées figures 2 et 3, relatives aux bandes (0,0) et (1,0) du système γ sont, à de petites modifi-

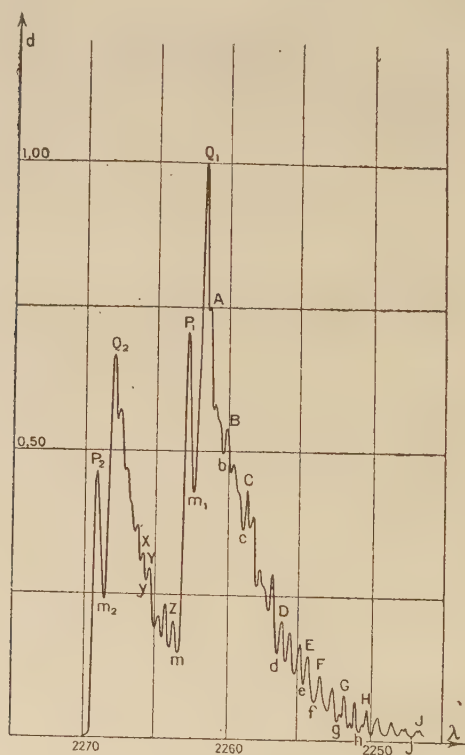


Fig. 2.

cations près, celles qui ont déjà été publiées par moi en 1928 (41). Elles représentent ici, en fonction de la longueur d'onde, la densité optique apparente d'une couche d'oxyde azotique d'épaisseur telle que, pour le point d'ordonnée

maximum, cette densité atteint la valeur 1 (logarithmes décimaux).

Le nombre de clichés utilisés pour cette détermination étant grand on peut, d'après la discussion du chapitre II (p. 36) considérer que l'erreur absolue sur les densités apparentes n'excède pas 0,03.

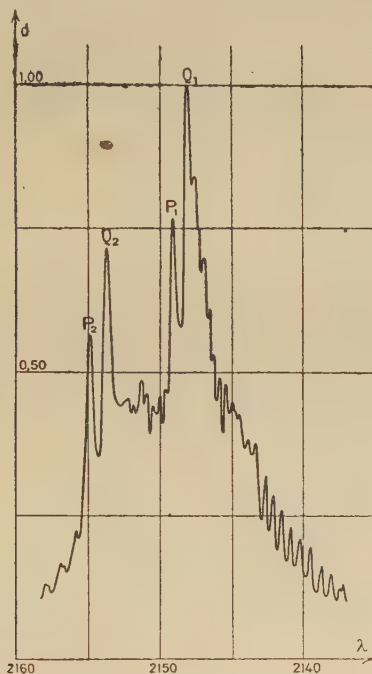


Fig. 3.

La signification de ces courbes ne pourra être discutée qu'à la fin du paragraphe suivant. Notons dès maintenant que l'apparence différente des deux doublets est due à ce que la bande (1,0) du système β se superpose à la bande (1,0) du système γ . C'est pourquoi on peut remarquer dans la partie gauche de la figure 3 une variation anormale de la densité optique entre les longueurs d'onde 2153 et 2148 Å.

Les maxima d'absorption de longueur d'onde supérieure à celle de l'arête P_2 ont la même origine.

Les tableaux VII et VIII du chapitre premier permettent de reconnaître la signification des différents détails des deux courbes.

III

Influence de la pression.

Un des résultats essentiels de ce travail est que, à masse constante, renfermée dans un tube de section constante, la densité optique de l'oxyde azotique varie considérablement avec la pression (42).

Soit tout d'abord un tube de longueur déterminée l contenant le gaz sous la pression variable p . Il est en général admis, et vérifié, que la densité optique de cette couche absorbante est de la forme $d_v = K_v pl$, K_v étant une constante. Dans cette expression p et l entrent de la même façon. Si donc la forme de la raie, sa largeur, demeurent constantes, on doit avoir, en fonction de p , à cause de l'insuffisance du pouvoir de résolution, la même variation apparente de la densité que celle étudiée en fonction de l au chapitre II. Autrement dit K_v doit sembler décroître quand p croît.

Avec le spectrographe employé, cette variation apparente de K_v devrait être très considérable. J'ai, au contraire, observé que, d'une part, elle est peu marquée, et que, d'autre part, pour certains points de la courbe d'absorption K_v paraît croître quand p croît (fig. 4). J'avais d'abord négligé ces faibles variations dans un sens ou dans l'autre et admis implicitement (41) que K_v est constant. Ce n'est que lorsque j'ai fait varier la longueur du tube que je me suis

aperçu de la non-proportionnalité de d et de p . Le cliché (3) montre les spectres obtenus avec une même masse de gaz dans les conditions suivantes :

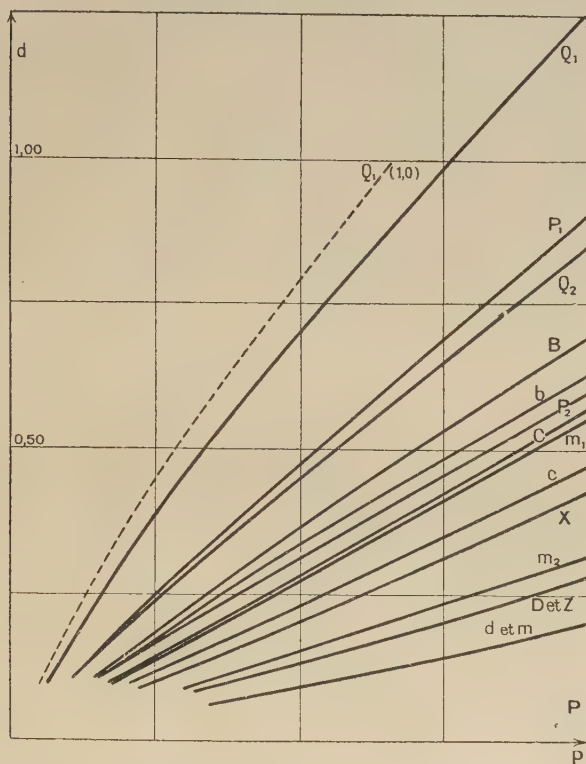


Fig. 4.

($l = 0 \text{ cm. } 392$ $p = 377 \text{ mm.}$, $l = 2 \text{ cm. } 23$ $p = 66 \text{ mm.}$,

$l = 32 \text{ cm. } 03$ $p = 4 \text{ mm. } 6$)

la variation est considérable.

S'il s'agit maintenant de l'interpréter, deux hypothèses très différentes peuvent être proposées :

1° Le phénomène est réel c'est-à-dire qu'il est lié à une augmentation de densité pour toute longueur d'onde, donc à une augmentation de l'intensité des raies ;

2° Le phénomène est purement apparent c'est-à-dire qu'il ne traduit qu'un élargissement des raies, leur intensité demeurant constante.

Avant toute discussion, établissons la loi de variation de la densité apparente avec la pression.

Réalisation expérimentale. — J'ai utilisé sept tubes dont les longueurs l , exprimées en centimètres ont les valeurs suivantes : 103,2 ; 32,0 ; 18,33 ; 7,73 ; 2,23 ; 0,392 ; 0,075. Pour le dernier l'erreur relative sur l est maximum. Elle n'excède pas $\frac{1}{75}$.

TABLEAU IX

I	II	III	I	II	III
2269,1	P ₂	arête P(² S — ² P ₂)	—	c	min. avant C
—	m ₂	minimum	2258,55	C	R ₇ 'R ₁₁ Q ₁₇ Q ₁₈
2267,85	Q ₂	arête Q(² S — ² P ₂)	—	d	min. avant D
2265,8	X	—	2256,05	D	R ₁₁ 'R ₁₆ Q ₁₂
—	y	min. avant Y	—	e	min. avant E
2265,35	Y	Q ₁₈ R ₁₀ R ₁₁ R ₆ '	2254,25	E	R ₁₄ 'R ₁₉
2263,7	Z	Q ₂₁ R ₁₄ R ₁₉ '	—	f	min. avant F
—	m	min. minimorum	2253,4	F	R ₁₅ 'R ₂₀
2262,7	P ₁	arête P(² S — ² P ₁)	—	g	min. avant G
—	m ₁	minimum	2251,8	G	R ₁₇ 'R ₂₂
2261,6	Q ₁	arête Q(² S — ² P ₁)	—	h	min. avant H
2261,2	A	R ₃ R ₄ Q ₁₀	2250,15	H	R ₁₉ 'R ₂₄
—	b	min. avant B	—	j	min. avant J
2260,0	B	R ₄ 'R ₈ Q ₁₄	2246,5	J	R ₂₃ '

Pour chaque tube, j'ai mesuré, pour diverses valeurs de la pression (en général sept valeurs), la densité optique apparente de différents points remarquables de la courbe d'ab-

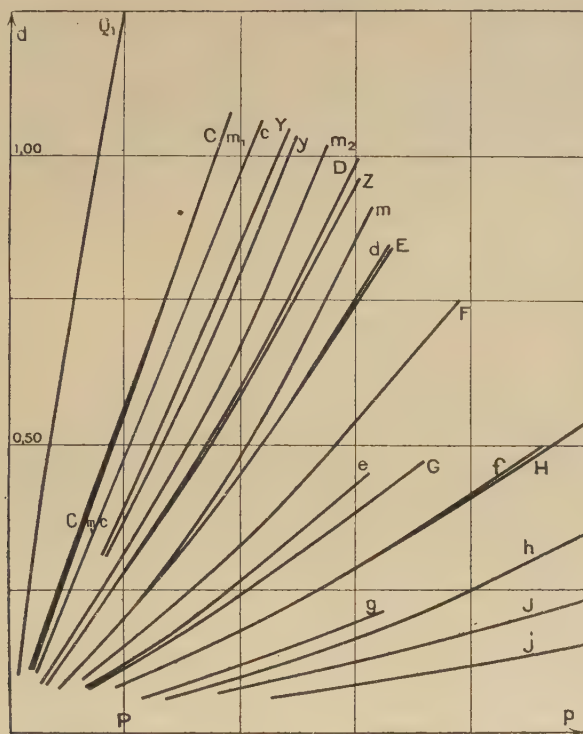


Fig. 5.

sorption. J'ai ainsi obtenu, pour chaque tube, une série de courbes (A) analogues à celles des figures 4 et 5. En abscisses sont portées les pressions. En ordonnées sont portées les densités optiques observées.

Les points remarquables étudiés à l'intérieur de la bande (0,0) du système γ sont donnés par le tableau IX : colonne I longueurs d'onde ; colonne II notation des figures 4 et 5 ;

colonne III signification : les raies étant numérotées en J (Chapitre premier, p. 13).

Observations. — Les observations essentielles sont les suivantes.

A. Lorsque deux couches (l_0, p_0) et (l_1, p_1) présentent la même densité optique pour une certaine longueur d'onde, elles présentent aussi la même densité optique apparente pour toutes les longueurs d'onde.

Autrement dit, on peut, par une simple dilatation de l'axe des abscisses, faire coïncider les réseaux de courbes A correspondant à deux tubes de longueur différente.

Le tableau X montre jusqu'à quel point il en est ainsi.

TABLEAU X

$x =$	0,075	0,392	2,23	7,73	18,33	32,0	103,2	Moyenne
P_2	0,425	0,435	0,49	0,43	0,475	0,485	0,495	0,465
m_2	0,205	0,22	0,23	0,24	0,23	0,28	0,255	0,24
Q_2	0,665	0,63	0,625	0,69	0,70	0,66	0,665	0,665
X	0,305	0,315	0,29	—	0,315	0,365	0,335	0,32
Z	0,175	0,225	0,22	0,175	0,19	0,235	0,20	0,205
m	0,15	0,17	0,15	0,17	0,155	0,20	0,145	0,15
P_1	0,715	0,695	0,71	0,705	0,705	0,695	0,71	0,705
m_1	0,375	0,43	0,415	0,40	0,40	0,45	0,41	0,42
Q_1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
A	0,705	0,77	0,735	0,81	0,705	0,775	0,755	0,75
b	0,44	0,525	0,475	—	0,51	0,525	0,48	0,495
B	0,50	0,565	0,52	—	0,555	0,57	0,535	0,54
c	0,315	0,385	0,355	0,335	0,36	0,395	0,36	0,36
C	0,405	0,445	0,435	0,415	0,43	0,465	0,455	0,435
d	0,12	0,155	0,12	0,125	0,145	0,205	0,155	0,15
D	0,175	0,23	0,21	0,165	0,21	0,30	0,22	0,205
e	0,05	0,115	0,10	0,085	0,09	0,14	0,09	0,095
E	0,11	0,165	0,10	0,135	0,155	0,195	0,165	0,15

Supposons que la densité optique apparente correspondante à Q_1 soit égale à 1. La densité optique apparente en un autre point remarquable est alors d_v . Le tableau donne, pour les différents tubes, classés par ordre de longueur croissante la

valeur observée pour d_v . Il s'agit ici de valeurs obtenues, pour chaque tube, sur un seul cliché. Donc d_v peut être erronée de 0,05.

Si une variation systématique existe, elle semble plutôt de sens tel que, la densité optique de Q_1 demeurant fixe, celle de quelques autres points décroît légèrement quand p croît. Cependant l'examen de plusieurs tableaux de ce genre me permet à peine d'affirmer l'existence d'une telle variation. De toutes façons, elle ne se traduit pas de façon sensible dans ce qui suit.

B. Pour toutes les couches absorbantes qui présentent une même densité optique apparente le produit $lp^{1,81}$ garde la même valeur.

Pour établir cette proposition, considérons un point déterminé de la courbe d'absorption, soit par exemple Q_1 . Pour obtenir en ce point une densité optique apparente déterminée, par exemple $d = 1$, il faut, dans un tube de longueur l , donner à la pression la valeur p . Portons alors (fig. 6) $\log p$ fonction de $\log l$ pour les sept tubes utilisés. Les points obtenus se placent très sensiblement sur une droite Q_1Q_1 .

D'ailleurs, lorsque la densité apparente en Q_1 égale 1, elle présente, en moyenne, en un autre point, d'après le tableau X, la valeur d_v . Portons de même les valeurs conjuguées de $\log l$ et $\log p$ correspondant à cette valeur d_v . On obtient également une droite dont la pente est sensiblement la même que celle de Q_1Q_1 . Pour la clarté du dessin on a fait subir aux différentes droites des translations diverses.

J'ai obtenu ainsi, pour la bande (0,0) du système γ , environ quatre-vingts droites concernant soit différentes longueurs d'onde, soit différentes valeurs de la densité pour une même longueur d'onde. Le coefficient angulaire dont les variations ne sont pas systématiques a présenté les valeurs extrêmes 1,65 et 1,94. Il est demeuré une soixantaine de fois compris entre 1,76 et 1,86. Sa valeur moyenne est 1,81.

Pour la bande (1,0) du même système, je n'ai utilisé que trois tubes différents. Les points obtenus se placent aussi très correctement sur une droite. La valeur moyenne observée pour le coefficient angulaire, pour six déterminations est 1,86.

Discussion de l'erreur. — Supposons que l'on garde invariable le pouvoir de résolution du spectrographe et la valeur absolue de la densité des réducteurs. Dans ces conditions, ni les erreurs dues à l'insuffisance du pouvoir de résolution, ni celles qui résultent de la connaissance imparfaite de la densité des grilles n'interviennent dans les déterminations qui précèdent. Pratiquement, une petite erreur peut cependant être due à ce que, d'une part, les prismes du spectrographe ne sont pas absolument couverts de la même façon; d'autre part, les réducteurs ne sont pas placés au même endroit du faisceau incident.

Les erreurs relatives sur la longueur des tubes et sur les pressions mesurées ne sont pas non plus simultanément très importantes. Elles peuvent, dans les cas extrêmes atteindre, l'une ou l'autre la valeur $\frac{1}{75}$.

La plus importante cause d'erreur réside dans les mesures photométriques. Elle se traduit par une inexactitude dans le tracé des courbes (A). Ces courbes étant obtenues par plusieurs points, on peut admettre qu'une certaine compensation réduit l'erreur possible sur la densité à la valeur absolue 0,03.

Supposons, ce qui est le cas le plus favorable, que cette densité ait la valeur 1. Les courbes A étant, en gros, assimilables à des droites l'erreur relative sur la densité, soit 0,03, se répercute par une erreur relative sensiblement égale sur la pression p pour laquelle la densité de la couche d'épaisseur l étudiée présente la valeur 1.

Si maintenant on considère les points extrêmes de la courbe $\log l$ fonction de $\log p$ on voit que les écarts absolus

entre les points extrêmes et la courbe peuvent atteindre : pour le tube le plus court $l = l_0$; $\Delta(\log_{10} l) = 0,005$, $\Delta(\log_{10} p) = 0,012$; pour le tube le plus long $l = l_1$; $\Delta(\log_{10} p) = 0,017$.

Il résulte de là, puisque $\log_{10} \frac{l_1}{l_0} = 3$, une erreur relative sur la pente, inférieure à $\frac{3}{400}$.

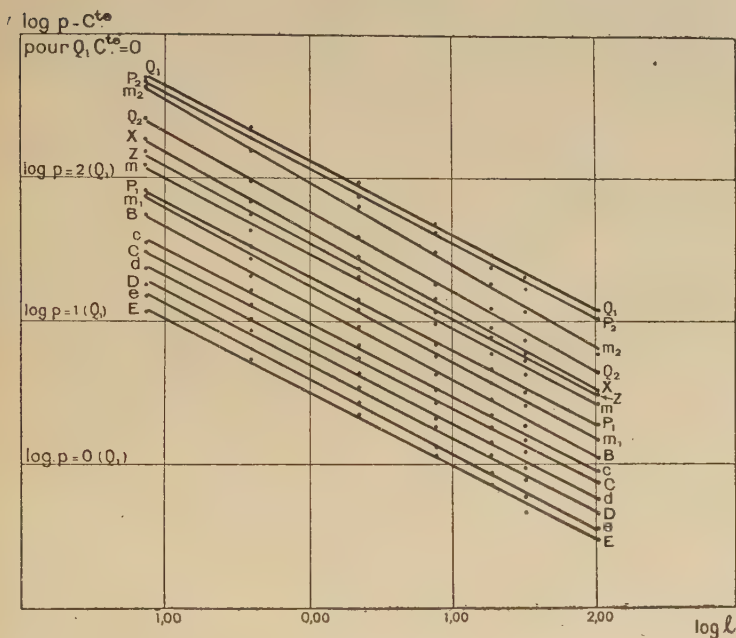


Fig. 6.

Dans les meilleures conditions, c'est-à-dire pour une densité de l'ordre de 1 l'exposant 1,81 est donc connu à 0,025 près. Cela est en harmonie avec les résultats expérimentaux exposés ci-dessus. Il faut en effet considérer que certaines des droites du réseau de la figure 6 concernent des points de la courbe d'absorption pour lesquels la densité optique n'excède pas 0,15.

Discussion. — L'interprétation des observations qui précèdent sera discutée au chapitre IV. Disons tout de suite qu'il ne paraît pas impossible d'admettre que, pour toute longueur d'onde, la densité optique d'une couche de gaz d'épaisseur l sous la pression p , ou tout au moins sa valeur moyenne dans un petit intervalle spectral couvrant une ou plusieurs raies est de la forme $d = Klp^{1,81}$, K étant une constante.

Un des faits qui militent le plus en faveur de cette hypothèse est que, pour l'absorption générale, la loi $d = Klp^{1,81}$ est suivie.

Absorption générale. — En dehors des bandes β et γ , l'oxyde azotique présente en effet une absorption générale que l'on peut mettre en évidence dès $2400 \text{ \AA}$ (figure 11), et qui croît régulièrement vers les courtes longueurs d'onde.

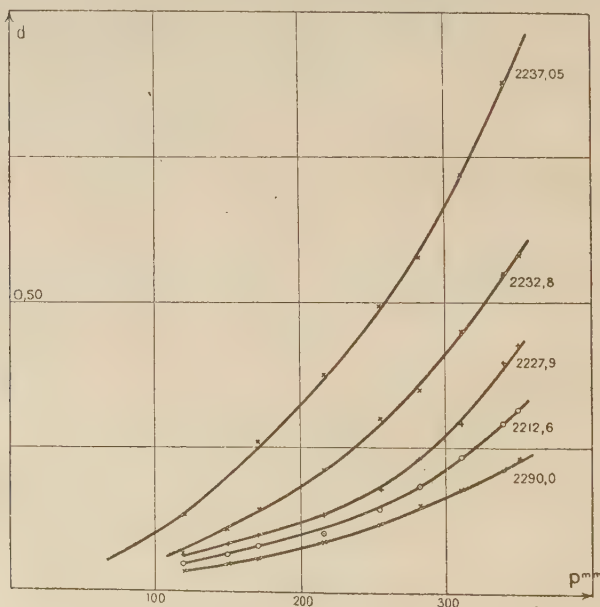


Fig. 7.

TABLEAU XI

λ	$x_{\text{cm.}}$	$p_{\text{mm Hg.}}$	d	$\frac{d}{lp^{1,81}}$	λ	$x_{\text{cm.}}$	$p_{\text{mm Hg.}}$	d	$\frac{d}{lp^{1,81}}$
2341	103,2	150 250 350	0,035 0,08 0,165	$10^{-7} \times 0,39$ $\times 0,35$ $\times 0,39$	2234,6	32,0	250 450 650	0,11 0,34 0,70	$10^{-7} \times 1,6$ $\times 1,7$ $\times 1,8$
2290	103,2	150 250 350	0,05 0,115 0,23	$10^{-7} \times 0,56$ $\times 0,51$ $\times 0,55$	2232,8	103,2	150 250 350	0,11 0,28 0,585	$10^{-7} \times 1,2$ $\times 1,2$ $\times 1,35$
2272,8	32,0	250 450 650	0,10 0,31 0,59	$10^{-7} \times 1,45$ $\times 1,55$ $\times 1,5$	2227,9	103,2	150 250 350	0,085 0,225 0,43	$10^{-7} \times 0,94$ $\times 1,00$ $\times 1,04$
2271,0	32,0	250 450 650	0,185 0,55 1,07	$10^{-7} \times 2,7$ $\times 2,75$ $\times 2,7$	2212,6	103,2	150 250 350	0,065 0,14 0,32	$10^{-7} \times 0,73$ $\times 0,62$ $\times 0,77$
2250,1	32,0	250 450 650	0,15 0,455 0,875	$10^{-7} \times 2,2$ $\times 2,3$ $\times 2,2$	2166	103,2	150 250 350	0,145 0,315 0,685	$10^{-7} \times 1,6$ $\times 1,4$ $\times 1,65$

Le pouvoir de résolution du spectrographe n'intervient nullement dans les mesures qui lui sont relatives. On peut, avec un seul tube de longueur constante, étudier directement la relation entre la densité optique et la pression.

La figure 7 représente pour différentes longueurs d'onde, la densité d'optique d en fonction de la pression p , pour un tube de longueur $l = 103$ cm. 2. La courbure des lignes représentatives est indiscutable.

Si d'ailleurs, pour une même longueur d'onde, on calcule l'expression $\frac{d}{lp^{1,81}}$ on lui trouve une valeur sensiblement indépendante de la pression (tableau XI).

En conclusion, extérieurement aux bandes β et γ , la densité optique d'une couche d'oxyde azotique gazeux est proportionnelle à $lp^{1,81}$.

Bandes β . — Il m'a paru intéressant de rechercher, si la même loi est suivie pour les bandes β (44). Pour cela j'ai comparé les densités optiques de deux couches d'oxyde azotique l'une de longueur $l_1 = 103$ cm. 2, l'autre de longueur $l_2 = 3$ cm. 18. Les pressions p étaient telles que les produits $lp^{1,81}$ aient la même valeur. J'ai constaté que, la densité optique des bandes γ étant alors la même, il n'en est pas du tout de même pour les bandes β . Elles sont visibles avec le tube long et non décelables avec le tube court.

J'ai ensuite comparé les deux couches l_1 et l_2 en donnant aux pressions des valeurs telles que $lp = C^{\text{te}}$ c'est-à-dire en opérant avec une même masse de gaz par unité de section du tube. La densité des bandes γ est alors considérablement plus grande avec le tube court qu'avec le tube long. Au contraire, pour les bandes β la variation d'intensité est très faible (4). Elle est d'ailleurs d'autant moins marquée qu'on observe avec une plus grande dispersion, et me paraît devoir

(4) Voir le cliché 4.

être attribuée à un simple élargissement des raies sans augmentation d'intensité.

Ainsi donc l'intensité des bandes β paraît indépendante de la pression.

Signification des figures 2, 3, 4 et 5. — Les figures 4 et 5 représentent les courbes (A) donnant, pour un tube de longueur déterminée, la variation de la densité optique apparente en fonction de la pression pour différents points de la bande (0,0) du système γ . La courbe en trait interrompu concerne l'arête Q_1 de la bande (1,0).

Toutes ces courbes demeurent les mêmes quelle que soit la longueur du tube, à condition de choisir convenablement la pression représentée par l'unité de longueur sur l'axe des abscisses. Pour un tube de longueur 10 cm., la densité optique apparente relative à l'arête Q_1 de la bande (0,0) atteint la valeur 1,25 pour la pression $P = 51$ mm. 4.

En appliquant la loi $lp^{4,81} = \text{constante}$ il est facile d'en déduire ce qu'on observerait avec un tube de longueur l quelconque.

Il est intéressant de remarquer qu'en première approximation les courbes (A) sont assimilables à des droites, de sorte que pratiquement on pourrait admettre, ce qui n'a aucune signification réelle, que la densité optique apparente est proportionnelle à $p^{0,55}$.

Les figures 2 et 3 représentent, pour les deux bandes étudiées, la densité optique apparente des différents points de la bande d'absorption lorsque la densité apparente au maximum Q_1 égale 1,00. Dans la figure 2, seule la portion de courbe entre 2 270 et 2 253 Å a été déterminée directement. En dessous de 2 253 Å j'ai extrapolé, de façon bien incertaine, vers l'origine les courbes (A) de la figure 5. Cette portion de courbe doit être considérée comme un simple

dessin ne donnant pas de renseignements quantitatifs précis quant à la valeur de la densité optique apparente.

Toutes les courbes des figures 2, 3, 4 et 5 seraient sans doute profondément modifiées si on les déterminait à nouveau en utilisant un pouvoir de résolution différent de celui que j'ai employé.

IV

Influence des gaz étrangers.

Méthode d'étude et mode d'expression des résultats. — Dans un tube contenant une masse constante d'oxyde azotique introduisons une quantité croissante d'un autre gaz. La densité optique augmente alors considérablement (43).

L'étude de ce phénomène a été poursuivie avec un seul tube de longueur l constante. Désignons par p et π les pressions respectives de l'oxyde azotique et d'un gaz étranger qui s'y trouvent contenus.

Il est facile de déterminer pour quelle pression p' l'oxyde azotique pur, présente dans le même tube, la même densité apparente. L'expérience montre que *cette pression p' ne paraît pas dépendre de la longueur d'onde utilisée pour sa détermination.*

L'hypothèse la plus simple concernant la relation entre p , π et p' , est que $\frac{p'}{p}$ ne dépende que de $\frac{\pi}{p}$. S'il en est ainsi la pression totale $P = \pi + p$ du mélange et la pression p' d'oxyde azotique pur équivalente resteront proportionnelles tant que $\frac{\pi}{p}$ demeurera constant. La réciproque de cette proposition est d'ailleurs facile à démontrer. Si, pour des mélanges tels que $\frac{\pi}{p} = \text{constante}$, la valeur de $\frac{p'}{P}$ demeure elle-même fixe $\frac{p'}{p}$ n'est lui-même fonction que de $\frac{\pi}{p}$.

Pour préciser ensuite la forme de cette fonction, il faut faire varier la concentration du mélange. Le rapport $\frac{p'}{p}$ devant se réduire à 1 lorsque $\pi = 0$ il est indiqué de rechercher des relations de la forme :

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^m = 1 + K' \left(\frac{\pi}{p}\right)^n \quad (\text{A})$$

L'expérience montre qu'une formule où $m = 1$ n'est pas acceptable, tandis que, avec $m = 2$ on a une représentation convenable des résultats.

L'interprétation théorique des phénomènes présentés par le gaz pur m'a suggéré d'essayer une formule où $m = 1,81$. Si on admet en effet que la densité optique du gaz pur est de la forme $d = Klp^{1,81}$, celle du mélange de la forme $Klp^{1,81} \left[1 + f\left(\frac{\pi}{p}\right) \right]$ on obtiendra, en écrivant que les densités optiques réelles du mélange (π, p) et du gaz pur sous la pression p' sont égales :

$$Kp'^{1,81} = Kp^{1,81} \left[1 + f\left(\frac{\pi}{p}\right) \right].$$

L'expérience montre qu'une formule du type (A) avec $m = 1,81$ peut, aux erreurs d'expérience près, être admise.

Les formules en $m = 2$ et en $m = 1,81$ sont utilisées parallèlement dans l'expression des résultats.

Exemple. — Exposons en détail quelques mesures faites sur les mélanges (azote, oxyde azotique). J'ai commencé par tracer, en utilisant de l'oxyde azotique pur les courbes (A) des figures 4 et 5 pour un tube déterminé ($l = 7$ cm. 73).

J'ai ensuite considéré, dans le même tube, des mélanges de concentration constante $\frac{p}{p} = 0,0377$ (tableau XII). J'ai fait varier la pression totale P (colonne I) et j'ai déterminé en utilisant différents points de la courbe d'absorption (colonnes II) la pression p' d'oxyde azotique pur équivalente.

La valeur adoptée pour p' figure colonne III. Le rapport $\frac{p'}{P}$ est donné colonne IV.

TABLEAU XII

I — P	II (p' d'après....)										III — p'	IV — $\frac{p'}{P}$
	P_2	m_2	Q_2	m	P	m	Q	C	D	E		
497,55	88	79,5	—	79	—	87,6	—	88,4	91	83	85,2	0,171
497,55	93	83,5	—	78	—	88,0	—	91,1	96	96	89,3	0,1795
409,60	76,3	69,9	76,8	—	77,3	72,2	—	74,3	73,5	69,5	73,7	0,180
323,30	57,8	—	55,6	—	64,7	56,1	59,2	58,2	56	—	57,5	0,178
286,85	49,7	—	39,4	—	43,6	40,2	45,8	43,3	—	—	42,0	0,177
150,20	22,8	—	25,4	—	25,2	25,2	28,8	25,7	—	—	25,5	0,169
73,80	12,8	—	10,4	—	11,0	10,0	13,9	11,0	—	—	11,5	0,155

Ce rapport peut, aux erreurs expérimentales près, être considéré comme constant. En effet si P est bien connu, il n'en est pas de même de p' . Les deux premières lignes du tableau, relatives à une même valeur de P , et qui est élevée, montrent que p' peut facilement être erronée du vingtième de sa valeur, dans un cas cependant très favorable.

Si l'on admet d'une part, comme il a déjà été fait plus haut, que le tracé des courbes (A) peut introduire sur les densités du gaz pur une erreur de 0,03 ; que d'autre part, les mesures photométriques sur le cliché actuellement étudié peuvent être cause d'une erreur 0,05 sur la densité optique du mélange ; on voit que, même pour des densités de l'ordre de 1, l'erreur relative sur p' peut atteindre $\frac{8}{100}$. Elle peut devenir très grave lorsque P est faible.

La constance du rapport $\frac{p'}{P}$ ne peut donc être vérifiée qu'à cette précision près et pour les grandes valeurs de P . Le tracé de la courbe p' fonction de P (figure 8) montre qu'on

est en droit de la confondre avec une droite de coefficient angulaire $\frac{p'}{p} = 0,175$.

J'ai ensuite considéré, toujours dans le même tube, des mélanges pour lesquels la pression p , maintenue constante, égalait 27 mm. 5 de mercure, tandis que π était variable.

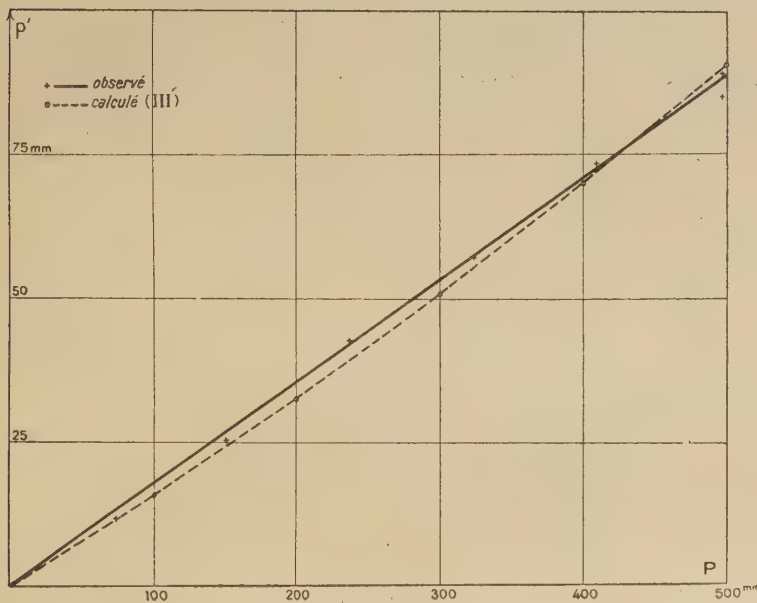


Fig. 8.

La figure 9 a été obtenue en portant en abscisses $\log \left(\frac{\pi}{p} \right)$ tandis qu'en ordonnées on portait successivement :

$$\log \left(\frac{p'}{p} - 1 \right) \text{ (courbe I)}; \log \left[\left(\frac{p'}{p} \right)^2 - 1 \right] \text{ (courbe II)};$$

$$\log \left[\left(\frac{p'}{p} \right)^{4,81} - 1 \right] \text{ (courbe III)}.$$

On voit que les courbes II et III peuvent être confondues

avec des droites dont la pente est le coefficient n et l'ordonnée à l'origine $\log K'$.

On trouve ainsi :

Courbe II $n = 0,965$ $K' = 0,955$.

Courbe III $n = 0,91$ $K' = 0,835$.

Pour contrôler ces valeurs on peut enfin calculer, pour les

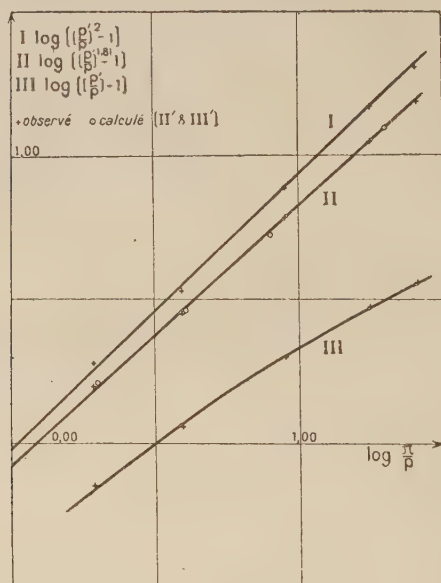


Fig. 9.

mélanges à concentration constante $c = \frac{p}{P} = 0,0377$ étudiés en premier, la valeur de $\frac{p'}{P}$ d'après les formules respectives :

$$\frac{p'}{P} = c \left(1 + 0,955 \left(\frac{1-c}{c} \right)^{0,965} \right)^{0,50}$$

$$\frac{p'}{P} = c \left(1 + 0,835 \left(\frac{1-c}{c} \right)^{0,91} \right)^{0,5525}$$

La première donne $\frac{p'}{P} = 0,181$, la seconde $\frac{p'}{P} = 0,180$ en

accord avec la valeur observée. L'erreur absolue sur $\frac{p'}{p}$ résultant des erreurs sur K' , n et m , aurait pu atteindre 0,020.

Résultats. — Les résultats concernent la bande (0,0) du système γ ; mais j'ai vérifié, au moins qualitativement, qu'ils sont aussi valables pour la bande (1,0) du même système. *La pression partielle de NO a toujours été comprise entre 15 et 30 mm.*

Les gaz étudiés ont été l'hydrogène, l'azote, l'argon, le gaz carbonique, l'oxyde azoteux N^2O .

L'hydrogène était obtenu par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique entre électrodes de platine. L'oxygène était éliminé par passage du gaz sur l'amianté platinée.

L'azote était obtenu par l'action du chlorure d'ammonium sur le nitrite de sodium. Le gaz traversait successivement une solution d'hydrosulfite de sodium, une solution de sulfate ferreux, de l'acide sulfurique concentré, et une solution de potasse. Il contenait cependant une petite quantité d'oxyde azotique que j'ai pu déceler spectroscopiquement. Comme la pression partielle de ce gaz n'était que 0 mm. 03 de mercure pour une pression totale 417 mm, j'ai pu considérer l'azote comme pur.

L'argon m'a été offert gracieusement par la Société « l'Air Liquide ». Il contenait comme impuretés 4,3 o/o d'azote et 0,7 o/o d'oxygène. Avant de m'en servir je l'ai maintenu plusieurs jours sur le phosphore.

Le gaz carbonique provenait de l'action de l'acide chlorhydrique pur sur le marbre. Le dégagement gazeux barbotait dans une solution de bicarbonate de sodium, puis séjournait dans un gazomètre à eau.

Pour les trois premiers gaz, j'ai utilisé, pour condenser la vapeur d'eau l'application d'air liquide. Quant au gaz carbonique il était desséché par l'anhydride phosphorique.

Je n'ai pas obtenu d'oxyde azoteux parfaitement exempt

d'oxygène, bien qu'ayant utilisé la réaction du nitrite de sodium sur le sulfate d'hydroxylamine. Je n'ai donc fait sur ce gaz qu'une vérification qualitative, sans mesures, de l'existence du phénomène étudié.

Voici, pour les autres, les valeurs observées de K' et de n :

	$m = 1,81$		$m = 2$	
Hydrogène	$K' = 0,685$	$n = 0,885$	$K' = 0,73$	$n = 0,95$
Azote	$K' = 0,835$	$n = 0,91$	$K' = 0,955$	$n = 0,965$
Argon	$K' = 0,91$	$n = 0,845$	$K' = 1,02$	$n = 0,90$
Gaz carbonique.	$K' = 0,85$	$n = 0,89$	$K' = 0,945$	$n = 0,95$

L'exposant n paraît donc indépendant de la nature du gaz. Au contraire K' est notablement plus faible pour l'hydrogène que pour les autres gaz.

V

Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température (42), j'ai préparé, avec les précautions habituelles en spectroscopie, un tube de quartz de longueur 117 mm. que j'ai scellé après y avoir introduit de l'oxyde azotique sous la pression 14 mm. 7 de mercure.

J'ai commencé par comparer les spectres obtenus à 21° C. et à 80° C. (température d'un mélange neige carbonique et acétone). Le tube, placé dans une boîte de zinc calorifugée pouvant contenir ce mélange, portait à ses deux extrémités un tube de même axe, scellé sur lui, fermé par des fenêtres de quartz et dans lequel on faisait le vide. De cette façon était évité tout dépôt de buée sur les fenêtres du tube principal.

Le dispositif diaphragmant fortement le faisceau lumi-

neux, j'ai dû employer dans ce cas la méthode de photométrie par variation de temps de pose et, par conséquent, déterminer le coefficient de SCHWARZSCHILD des plaques employées.

J'ai ensuite comparé les spectres obtenus à 21° C. et aux températures suivantes : 88° C., 193° C., 291° C. Le tube était alors maintenu dans un petit four électrique fermé par des fenêtres de quartz et dans lequel la température était uniformisée par un cylindre épais de cuivre rouge remplissant tout l'espace libre. Les températures étaient mesurées au moyen d'un couple fer-constantan.

Toutes ces observations ont été faites avec le spectrographe déjà utilisé dans tout le travail exposé dans ce chapitre. L'étalonnage photométrique a présenté le caractère particulier d'avoir été fait avec l'oxyde azotique constamment interposé sur le faisceau. Il est en effet possible d'opérer ainsi car, d'une part, en dehors des bandes d'absorption le coefficient d'absorption du gaz étudié est pratiquement nul, au moins à la température ambiante, et, d'autre part, le spectre continu de l'hydrogène a une brillance spectrale très lentement et très régulièrement variable avec la longueur d'onde. On peut facilement obtenir la densité que présenterait les spectres d'étalonnage en un point quelconque à l'intérieur de la bande d'absorption en prolongeant simplement à travers elle la courbe d'enregistrement obtenue pour les longueurs d'onde extérieures à cette bande.

Les résultats de trois clichés sont résumés dans le tableau XIII donnant à différentes températures la densité observée pour différents points caractéristiques de la bande (0,0) du système γ ⁽¹⁾.

La figure 10 représente les courbes d'absorption observées à 21° C. et à 291° C.

(¹) Les densités observées sont ramenées, dans les trois clichés, à une même valeur moyenne pour la température 21° C.

TABLEAU XIII

Point	— 80°	20°	88°	193°	291°	Point	— 80°	20°	88°	193°	291°
P ₂	0,175	0,20	0,21 0,19	0,19 0,205	0,215 0,24	c	—	0,145	0,155	0,16	0,175
m ₂	0,105	0,095	0,095 0,105	0,085 0,105	0,08 0,115	C	0,16	0,18	0,18	0,22	0,27
Q ₂	0,26	0,295	0,29 0,265	0,30 0,275	0,335 0,315	min. = 2257,15	—	0,075	0,095	0,10	0,115
X	0,105	0,125	0,11 0,125	0,115 0,135	0,115 0,145	max. = 2256,8	—	0,115	0,13	0,16	0,205
m	0,04	0,06	0,055 0,06	0,06 0,085	0,075 0,095	d	—	0,055	0,06	0,075	0,09
P ₁	0,265	0,305	0,295 0,31	0,315 0,335	0,32 0,33	f	—	0,02	0,045	0,055	0,085
m	0,125	0,17	0,15 0,17	0,175 0,185	0,20 0,24	F	—	0,065	0,08	0,10	0,135
Q ₁	0,44	0,46	0,405 0,44	0,40 0,415	0,415 0,475	min. suivant	—	0,02	0,045	0,06	0,07

Les observations essentielles sont les suivantes :

1° Pour les arêtes la densité optique ne paraît pas varier sensiblement en fonction de la température. Il semble cependant qu'elle croisse légèrement pour P_2 , Q_2 , P_4 et plus vite entre -80° et 21° qu'au-dessus.

2° Pour les raies assez éloignées des arêtes la densité optique augmente fortement quand la température s'élève.

D'autres investigations ont été faites ensuite avec un spectrographe de faible dispersion décrit page 5 à des températures allant jusque 534° C. Elles m'ont permis d'établir deux faits importants :

1° L'absorption générale croît quand la température s'élève.

2° Les bandes (0,1) et (1,1) du système γ , non décelables avec la masse de gaz étudiée à 21° C. apparaissent nettement lorsque la température atteint 290° C.

Ces résultats sont précisés de façon quantitative dans la discussion du chapitre suivant.

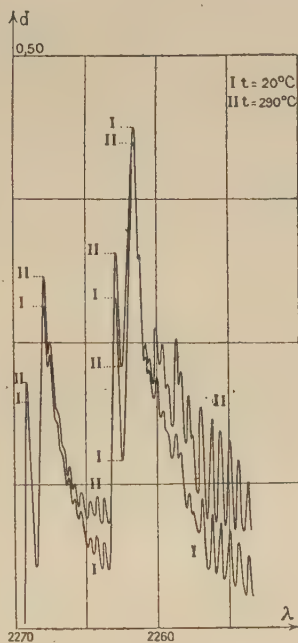


Fig. 10.

CHAPITRE IV

Considérations théoriques.

I

Relations d'intensité.

Lorsqu'on veut étudier les relations théoriques d'intensité à l'intérieur d'une bande du système étudié on est tout de suite arrêté par le fait que les densités optiques apparentes, relatives à deux longueurs d'onde différentes, n'ont peut-être avec les densités optiques réelles, aucune relation indépendante de la longueur d'onde.

Si, par exemple, on considère deux raies qui, théoriquement, ont même structure, en particulier même largeur sous une même pression et ne diffèrent que par leur intensité, on ne peut définir sans arbitraire la façon de se servir, pour les comparaisons, les mesures de densité apparente. Pour une même pression l'influence du pouvoir de résolution s'est manifestée de façon différente pour les deux raies, tandis que, lorsque les densités apparentes sont les mêmes, la structure des raies est différente.

Pratiquement, il n'est pas possible de discuter les résultats expérimentaux sans faire intervenir une hypothèse quant à la nature des modifications apportées dans le spectre par la variation de pression.

Il a été établi plus haut que la densité optique d'une couche d'oxyde azotique d'épaisseur l , sous la pression p est, en dehors des bandes d'absorption, de la forme $d = Klp^{1,81}$.

Nous allons admettre, dans ce paragraphe, qu'il en est de même à l'intérieur des bandes d'absorption γ . Cette hypothèse ne sera discutée que plus loin (II). Elle est ici justifiée

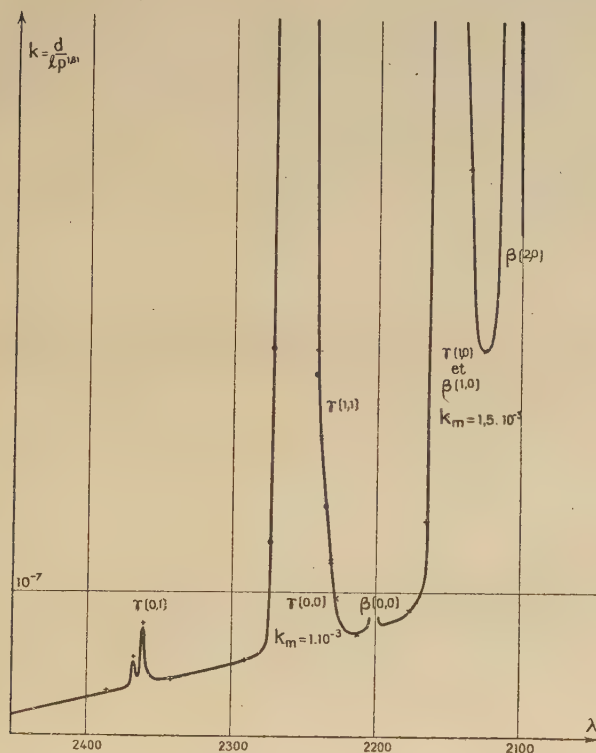


Fig. 11.

a posteriori par le fait que les relations théoriques d'intensités se trouvent vérifiées si elle est admise.

Pour comparer les propriétés du gaz vis-à-vis de radiations de différentes longueurs d'onde, il convient alors de comparer entre elles les valeurs de $K_v = \frac{d_v}{l p^{1,81}}$ qui sont entre elles, au facteur $h\nu$ près comme le nombre de molécules qui,

dans des conditions déterminées concourent à l'absorption des radiations du domaine spectral ($\nu, \nu + d\nu$).

Le facteur K_ν peut être atteint facilement en dehors des régions d'absorption.

Le tableau XI contient quelques-unes de ses valeurs.

Au contraire, il est beaucoup plus difficile à atteindre à l'intérieur des bandes. On devrait évidemment dans un tube de longueur déterminée, observer la loi de proportionnalité entre d_ν et $p^{1,81}$ pour des densités faibles ; mais les densités inférieures à 0,10 ne sont pas mesurables avec précision et on voit que, même près de l'origine, les courbes (A) de la figure (4) demeurent assimilables à des droites.

Si donc on calcule l'expression $\frac{d_\nu}{p^{1,81}}$ on lui trouve une valeur de plus en plus grande au fur et à mesure que la valeur de d_ν choisie pour le calcul diminue.

Dans la figure 11 on a représenté les valeurs apparentes absolues du facteur K_ν en fonction de la longueur d'onde à la température 21°C. (pression en millimètres de mercure, longueur du tube en centimètres). Ces valeurs sont, pour les bandes de forte intensité, entachées de la cause d'erreur considérable signalée ci-dessus et qu'il est difficile d'évaluer. Afin d'en réduire autant que possible les conséquences, c'est une valeur toujours la même $d = 0,15$ de la densité apparente qui a été utilisée pour le calcul.

Les valeurs ainsi trouvées sont probablement trop faibles en valeur absolue et par conséquent par rapport à celles, bien connues, relatives à l'absorption générale.

Bande (0,0) du système γ . — On peut se proposer de vérifier à l'intérieur de la bande (0,0) quelques-unes des relations d'intensité résultant de la théorie des bandes.

Par exemple considérons les arêtes P_1 et P_2 . Elles ont à peu près même structure et il est donc probable que le rôle joué

par le pouvoir de résolution du spectrographe est le même dans les deux cas. Sur la figure (4) on lit que, dans un même tube, on obtient une même densité $d = 0,15$ pour les deux maxima étudiés lorsque les pressions sont respectivement $p_1 = 30 \text{ mm. 5}$ et $p_2 = 43 \text{ mm. 5}$. Les intensités observées de P_1 et P_2 sont donc entre elles comme $\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1,81} = 0,53$.

Théoriquement, les probabilités *a priori* de états 2P_1 et 2P_2 sont les mêmes. Les intensités des arêtes P_1 et P_2 sont donc entre elles comme les facteurs de BOLTZMANN correspondants. Leur rapport est donc :

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{KT}} = e^{-\frac{hc\Delta\nu}{KT}};$$

$\Delta\nu$ étant la séparation du doublet $^2S - ^2P_{1,2}$ en nombre d'ondes par centimètre, soit 120 environ. D'où $\frac{I_2}{I_1}$ calculé = 0,56.

A l'intérieur de la composante 2P_1 soient deux maxima d'absorption déterminés. On peut comme ci-dessus calculer le rapport des intensités observées. On peut aussi, d'après le tableau VII, évaluer le rapport de la somme des intensités des raies confondues en l'un ou l'autre maximum. Les valeurs observées et calculées concordent dans toute l'étendue de $^2S - ^2P_1$:

rapport $\frac{P_1}{Q_1}$	observé 0,445	calculé 0,42
» $\frac{D}{Q_1}$	» 0,051	» 0,054
» $\frac{J}{Q_1}$	» 0,00225	» 0,00204

Rappelons aussi le fait signalé plus haut (page 17) de la valeur correcte des intensités relatives des raies des branches R' et R lorsqu'elles se séparent.

Des vérifications plus complètes eussent exigé un meilleur

pouvoir de résolution. Il est remarquable que les rapports d'intensités soient égaux à $\left(\frac{p'}{p}\right)^{1,81}$.

Ensemble du spectre d'absorption. — Les bandes les plus intenses sont celles des bandes γ pour lesquelles l'état vibratoire initial dans l'absorption est caractérisé par le nombre quantique $n'' = 0$. Les intensités de toutes ces bandes sont du même ordre, ce qui indique que les probabilités de transition $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ de l'état 2P , à l'état 2S sont en gros les mêmes. Cependant le facteur K atteint pour la bande $(0,0)$ la valeur 1.10^{-3} , pour la bande $(1,0)$ la valeur $1,5.10^{-3}$. La bande $(2,0)$ est au moins aussi intense que la précédente, tandis que pour les suivantes l'intensité paraît décroître.

La bande $(0,1)$ du système γ ($\lambda = 2\,365$) dont l'état initial en absorption est un état excité de la molécule au point de vue vibratoire est considérablement moins intense. K prend pour elle, abstraction faite de l'absorption générale, la valeur $0,4.10^{-7}$. Le rapport des intensités des bandes $(0,0)$ et $(0,1)$ est donc $\frac{1.10^{-3}}{0,4.10^{-7}} = 2,5.10^4$. Le rapport du nombre de molécules qui se trouvent dans les états $n'' = 0$ et $n'' = 1$ est d'au-

tre part $e^{-\frac{hc(v_1 - v_0)}{KT}}$ soit à $300^\circ K$, $0,775.10^4$. Le rapport des probabilités de transition $0 \rightarrow 0$ et $1 \rightarrow 0$ serait donc 3,2 ce qui est un ordre de grandeur convenable.

Pour les bandes β l'intensité paraît indépendante de la pression. La répartition des intensités est d'ailleurs très différente. Considérons celles de ces bandes qui ont, en absorption, le même état initial ${}^2P(n'' = 0)$.

Pour la bande $(0,0)$ j'ai obtenu, compte tenu de l'absorption générale, $d = 0,03$ pour $p = 300$ mm. et $l = 103$ cm. 2; tandis que, pour la bande $(2,0)$ j'ai observé $d = 0,21$ pour $p = 28$ mm. 7 et $l = 18$ cm. 33. En admettant que l'intensité est ici proportionnelle au produit lp , la probabilité du passage

$0 \rightarrow 2$ est donc ici environ 400 fois celle du passage $0 \rightarrow 0$. Pour les bandes (3,0) et (4,0) l'intensité demeure de l'ordre de celle de la bande (2,0). Elle semble ensuite décroître.

La rareté du passage ($0 \rightarrow 0$) est en accord avec la théorie de CONDON (45); la répartition des intensités entre les différentes bandes β en absorption est absolument analogue à celle qui, depuis déjà longtemps (46) a été observée pour ces bandes en émission.

Quant à l'absorption générale, elle croît régulièrement quand on s'avance vers les courtes longueurs d'onde, mais elle reste considérablement plus faible que l'absorption sélective (fig. 11).

II

Influence de la pression.

Nature du problème. — Comme nous l'avons exposé page 44, la variation de la densité optique apparente de l'oxyde azotique en fonction de la pression peut, soit être interprétée comme un phénomène réel, soit, au contraire, être attribuée à un élargissement de raies sans variation de leur intensité.

Soit, en effet, une raie très fine, présentant en son maximum un coefficient d'absorption très élevé, de telle sorte que l'absorption soit pratiquement totale pour toute la largeur de la raie. Supposons que l'intensité de cette raie, soit, à masse de gaz constante, indépendante de la pression, mais que sa largeur soit proportionnelle à p . Le phénomène apparent sera que l'intensité, à masse constante, croît presque proportionnellement à la pression.

La théorie la plus complète de l'élargissement des raies spectrales est due à LORENTZ (50). Le point de départ est l'hypothèse de la limitation des trains d'onde par les chocs

entre molécules. Pour un gaz pur, la largeur des raies, proportionnelle à la pression, est donnée par la formule :

$$(1) \quad b = 0,22 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda^2}{L} \sqrt{\frac{T}{M}} = \beta p.$$

(λ = longueur d'onde, L = libre parcours moyen, T = température absolue, M = masse moléculaire).

La forme des raies est donnée par la formule :

$$(2) \quad b_{\lambda} = \frac{Ap^2}{y^2 + \beta^2 p^2}$$

(b_{λ} = coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ , $y = \lambda - \lambda_0$, λ_0 = longueur d'onde du maximum d'absorption, βp largeur de la raie).

L'intensité de la raie est proportionnelle à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Ap^2}{y^2 + \beta^2 p^2} dy = \pi \frac{A}{\beta} p.$$

Examinons si de telles données permettent d'interpréter les résultats expérimentaux. Prenons par exemple (tableau XIV) un maximum d'absorption assez éloigné de l'origine, soit D. Une même densité apparente $d = 0,585$ est obtenue pour cette raie, pour des tubes de longueur l (colonne I), la pression ayant la valeur p (colonne II). La largeur de la raie, calculée d'après (1) est alors βp (colonne III).

Admettons, comme au chapitre premier, qu'au point de la plaque où ne devrait exister que la longueur d'onde λ_0 , viennent en réalité se superposer toutes les radiations comprises entre $\lambda_0 - a$ et $\lambda_0 + a$, la répartition des intensités entre ces diverses radiations étant uniforme. Le flux énergétique incident étant $2a$, le flux émergent sera :

$$\int_{\lambda_0 - a}^{\lambda_0 + a} e^{-\frac{Ap^2 l}{y^2 + \beta^2 p^2}} dy = 2\beta p \int_0^{\frac{a}{\beta p}} e^{-\frac{\alpha}{u^2 + 1}} du$$

expression dans laquelle $A' = A \log_{10} e$, $\alpha = \frac{A'}{\beta^2} l$ et $u = \frac{y}{\beta p}$.

Etant donnés βp (colonne III) et $a = 0,075 \text{ \AA}$, il est facile de calculer (colonne IV) la valeur de α pour laquelle la densité optique apparente atteint la valeur expérimentale 0,585. On peut ensuite se proposer de vérifier (colonne V) la constance de $\frac{\alpha}{l}$. Elle n'est pas du tout observée.

TABLEAU XIV

I (l) cm.	II (p) mm.	III (βp) $\text{\AA}$	IV (α)	V $\frac{\alpha}{l}$	III ⁽¹⁾ $\beta \sqrt{p}$	IV' $\alpha_1 = \frac{A'}{\beta^2} l p^{\frac{1}{2}}$	V' $\frac{\alpha_1}{l p^{\frac{1}{2}}}$
103,2	28,2	0,00215	470	4,55	0,00215	470	0,86
4	164	0,0125	15	3,75	0,0052	80	1,56
0,392	580	0,044	2,45	6,25	0,00975	23	2,4
0,075	1328	0,101	1,5	20	0,0147	10,7	3,9

(¹) Calcul fait en admettant, pour la pression la plus faible, la même largeur de la raie. On suppose de plus que la largeur croît proportionnellement à $\sqrt{p}$, l'intensité étant proportionnelle à p .

On peut aussi, pour le tube de longueur 103 cm. 2 et le tube 0 cm. 075 étudier, en admettant les valeurs de α qui viennent d'être déterminées, la loi de variation de la densité apparente avec la pression, l demeurant constante. On obtient les courbes de la figure 12 qui ne peuvent certainement pas être confondues l'une avec l'autre alors qu'expérimentalement (p. 46) les courbes (A) des figures 4 et 5 restent les mêmes quelle que soit la longueur du tube.

La théorie de LORENTZ ne paraît donc pas capable d'interpréter les phénomènes observés.

Il en est de même de la théorie de HOLTSMARK (52) qui fait intervenir une résonance entre les atomes absorbants de même nature. Non seulement la largeur des raies calculée

d'après sa formule est beaucoup trop grande (on trouverait 45 Å sous la pression atmosphérique) mais encore une variation de largeur des raies proportionnellement à $\sqrt{p}$ n'interprète pas mieux les résultats qu'une variation de largeur proportionnellement à p (colonnes III', IV', V' du tableau XIV).

A ces considérations semi-quantitatives, on peut ajouter les remarques suivantes :

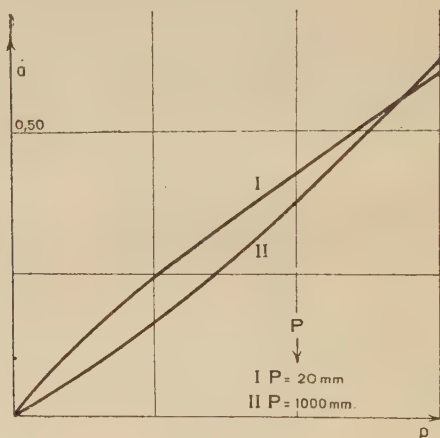


Fig. 12.

1° Aux fortes pressions, la largeur des raies, calculée d'après (1) égale et dépasse la largeur de l'intervalle spectral couvert par l'image de la fente du spectrographe. Or, la courbe d'absorption garde une forme invariable ;

2° La constance de la densité optique lorsque $lp^{1,81}$ demeure fixe se vérifie quelle que soit sa valeur, dans les limites où elle est mesurable.

3° La loi reste suivie, quel que soit le point considéré de la courbe d'absorption : arêtes P_1 , P_2 correspondant à une douzaine de raies non résolues, arêtes Q_1 , Q_2 , maxima divers correspondant à un ensemble de raies non résolues dont le

nombre, la nature et la distribution varient, minima de longueur d'onde variable dont certains sont loin de l'origine.

Tout ceci suggère que, non seulement le phénomène étudié ne s'explique pas par un simple élargissement des raies, mais aussi qu'il n'est pas déraisonnable d'examiner l'hypothèse suivante :

Pour une couche d'épaisseur l , la pression étant p , la densité optique, ou tout au moins sa valeur moyenne dans un petit intervalle spectral couvrant une ou plusieurs raies est, pour toute longueur d'onde, de la forme $K_\gamma l p^{1,81}$, K_γ étant une constante.

A l'appui de cette hypothèse, citons les trois faits suivants :

1° L'absorption générale en dehors des bandes suit la loi proposée ;

2° Cette loi n'est pas observée pour les bandes β ;

3° Les relations théoriques d'intensité à l'intérieur des bandes γ se vérifient avec cette hypothèse.

Le phénomène étudié serait alors le seul de son espèce. Il serait tout à fait différent de ceux récemment observés par WIMMER (48) et par KUSSMANN (47) et très éloigné aussi de celui décrit par TEVES (49).

Essai de théorie. — Dans le chapitre précédent, je me suis proposé uniquement de traduire par la formule empirique la plus simple possible l'ensemble des phénomènes observés. En première approximation, les lois établies peuvent se résumer de la façon suivante : un tube de longueur constante contenant de l'oxyde azotique sous la pression p et un gaz étranger sous la pression π , présente, pour toute longueur d'onde une densité optique qui est de la forme $d = ap^{1,80} + bp^{0,90}\pi^{0,90}$.

Cette formule ne diffère pas considérablement de celle à laquelle on serait conduit en admettant que les molécules d'oxyde azotique ne sont absorbantes que pendant un temps court à partir de l'époque de certains des chocs qu'elles

subissent. Le nombre de chocs par unité de temps entre molécules NO est en effet de la forme ap^2 et celui entre molécules NO et molécules étrangères de la forme $bp\pi$.

On peut donc admettre, comme première approximation, que ce sont les chocs qui rendent les molécules NO absorbantes. Cependant la loi en $p^{1,81}$ a été établie dans un intervalle de pression allant de $p = 5$ mm. à $p = 1500$ mm. de mercure, en utilisant différents points de la courbe d'absorption. Dans un tel intervalle la loi en $p^{1,81}$ conduit à des résultats différents de ceux d'une loi en p^2 .

Pour introduire un terme correctif, imaginons que la molécule excitée par le choc soit portée par lui dans un état métastable qui dure un certain temps. La densité optique sera proportionnelle au produit du nombre de chocs par seconde par la durée moyenne de l'excitation après un choc ⁽¹⁾.

On peut imaginer que l'état d'excitation de la molécule peut cesser de trois façons :

1° Par absorption de rayonnement. Ceci n'intéresse qu'un petit nombre de molécules et peut être négligé ;

2° Par phénomène intérieur à la molécule. Celle-ci vitalors sa vie normale pour laquelle on peut admettre une loi de distribution exponentielle ;

2° Par choc avec d'autres molécules qui, dans certains cas, peuvent supprimer l'excitation.

Désignons alors par l un libre parcours quelconque, λ le libre parcours moyen, m le parcours qu'effectueraient une molécule excitée pendant sa vie normale ⁽²⁾, μ la valeur moyenne de m . Soit f la fraction des molécules excitées qui, lors d'un

(1) La limitation des trains d'onde étant réalisée ici par un phénomène intérieur à la molécule la largeur des raies serait indépendante de la pression.

(2) La molécule étant animée de la vitesse moyenne d'agitation thermique. Pour abréger le langage nous dirons plus loin que la molécule a une durée de vie m .

choc, gardent leur excitation et pour lesquelles on peut considérer que le choc n'a pas eu lieu :

Considérons d'abord uniquement les molécules qui ont leur libre parcours compris entre l et $l + dl$ et rapportons ce qui suit à une de ces molécules.

Certaines ont vécu leur vie normale $m < l$ et leur vie totale est :

$$\int_0^l \frac{m}{\mu} e^{-\frac{m}{\mu}} dm = \mu \left[1 - \left(1 + \frac{l}{\mu} \right) e^{-\frac{l}{\mu}} \right].$$

D'autres, en nombre $e^{-\frac{l}{\mu}}$ auraient vécu une vie $m > l$ et leur vie totale aurait été :

$$\int_0^\infty \frac{m}{\mu} e^{-\frac{m}{\mu}} dm = \mu \left(1 + \frac{l}{\mu} \right) e^{-\frac{l}{\mu}}.$$

Mais, parmi elles une fraction f seulement vivra effectivement ce temps. Les autres ne vivront que l .

La vie moyenne d'excitation d'une molécule ayant son libre parcours compris entre l et $l + dl$ est donc :

$$\begin{aligned} \mu \left[1 - \left(1 + \frac{l}{\mu} \right) e^{-\frac{l}{\mu}} \right] + f \mu \left(1 + \frac{l}{\mu} \right) e^{-\frac{l}{\mu}} \\ + (1 - f) l e^{-\frac{l}{\mu}} = \mu \left(1 - (1 - f) e^{-\frac{l}{\mu}} \right). \end{aligned}$$

Or, pour une molécule, le nombre de celles qui ont un libre parcours compris entre l et $l + dl$ est $\frac{dl}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}}$.

La vie moyenne des molécules excitée sera donc :

$$\int_0^{\infty} \frac{\mu}{\lambda} \left[1 - (1-f)e^{-\frac{l}{\mu}} \right] e^{-\frac{l}{\lambda}} dl = \mu \frac{1+f\frac{\mu}{\lambda}}{1+\frac{\mu}{\lambda}}.$$

Si on admettait l'hypothèse différente que les molécules excitées qui gardent leur excitation lors d'un choc retrouvent, à partir de ce choc, une vie moyenne μ , on arriverait à l'expression :

$$\frac{\mu}{1+\frac{\mu}{\lambda}} \left[1 + f \frac{\frac{\mu^2}{\lambda^2}}{1+\frac{\mu}{\lambda}} \right].$$

Dans ces expressions $\frac{\mu}{\lambda}$ peut s'écrire sous la forme $\frac{\mu}{\lambda_0 p_0} p = bp$; p désignant la pression, λ_0 le libre parcours moyen sous la pression p_0 .

Il nous faut maintenant voir, si en choisissant convenablement les valeurs des constantes f et b on peut amener à faire coïncider, aux erreurs d'expérience près, dans l'intervalle de pression de 5 à 1500 mm. les valeurs des fonctions :

$$\begin{aligned} \text{(I)} & \quad Kp^{1,84} \\ \text{(II)} & \quad Ap^2 \frac{1+fbp}{1+bp} \\ \text{(III)} & \quad A' \frac{p^2}{1+bp} \left[1 + \frac{fb^2 p^2}{1+bp} \right]. \end{aligned}$$

Dans le tableau XV figurent pour diverses pressions, les valeurs calculées des logarithmes des fonctions (I), (II), (III) avec les coefficients numériques indiqués.

TABLEAU XV

p	$\log. p$	I $K = 1$	II $A = 0,732$ $b = 0,018$ $f = \frac{1}{3}$	I - II	III $A' = 0,736$ $b = 0,012$ $f = 0,347$	I - III
5	0,699	1,265	1,238	+ 0,027	1,240	+ 0,025
20	1,301	2,355	2,382	- 0,027	2,383	- 0,028
80	1,903	3,444	3,453	- 0,009	3,447	- 0,003
320	2,505	4,534	4,509	+ 0,025	4,506	+ 0,028
1280	3,107	5,623	5,635	- 0,012	5,645	- 0,022

Le désaccord, qui ne dépasse pas 0,03, ne paraît pas excéder les erreurs expérimentales.

Cependant, il est bien certain que la théorie ci-dessus envisagée ne constitue qu'une approximation très grossière. On y néglige complètement de tenir compte de ce qui peut se produire lors des chocs postérieurs au premier. Or, pour les fortes pressions, μ devient bien supérieur à λ .

La théorie prendrait une souplesse plus grande si, après avoir remarqué que l'étude d'un point déterminé de la courbe d'absorption n'a pu se faire que dans un intervalle de pression beaucoup moins étendu (par exemple de 1 à 100) on admettait ensuite que μ dépend de l'état de rotation de la molécule et se trouve plus court pour des états quantiques de rotation plus élevés.

Il semble d'ailleurs illusoire de vouloir obtenir une théorie plus parfaite, alors que les résultats expérimentaux ont été obtenus avec un pouvoir de résolution insuffisant et qu'on ne peut rien dire de précis sur la largeur et la forme des raies étudiées.

III

Influence des gaz étrangers.

Considérons une raie d'absorption d'un gaz enfermé dans un tube déterminé sous la pression p . Supposons que l'introduction d'un gaz étranger sous la pression π produise une simple variation de la largeur de la raie, l'intensité demeurant constante. En utilisant la théorie de LORENTZ on est conduit à la formule :

$$b_{\lambda} = \frac{Ap^2 \left(1 + k \frac{\pi}{p}\right)}{y^2 + \beta^2 p^2 \left(1 + k \frac{\pi}{p}\right)^2}.$$

Il n'existe donc pas de pression p' pour laquelle l'oxyde azotique pur, dans le même tube, soit équivalent au mélange étudié. Si, par suite du pouvoir de résolution insuffisant, une telle pression paraît exister, elle ne peut être liée à p et à π par aucune des relations simples $p' = p \left[1 + K' \left(\frac{\pi}{p}\right)^n\right]$ ou $p'^2 = p^2 \left[1 + K' \left(\frac{\pi}{p}\right)^n\right]$ et le phénomène observé doit dépendre de la longueur d'onde étudiée.

L'expérience montre qu'il n'en est rien et que la formule simple $p'^2 = p^2 \left(1 + K \frac{\pi}{p}\right)$ représente très correctement les phénomènes.

Ici encore, la théorie de LORENTZ ne paraît donc pas valable.

On est donc autorisé à essayer les hypothèses qui nous ont déjà servi au paragraphe précédent et qui nous ont conduit aux formules (I) et (II). Elles nous conduisent ici à :

$$(II') \quad d = (Ap^2 + Bp\pi) \left[\frac{p}{P} \frac{1 + fb p}{1 + b p} + \frac{\pi}{P} \frac{1 + f'b'\pi}{1 + b'\pi} \right],$$

$$(III') \quad d = (A'p^2 + B'p\pi) \left[\frac{p}{P(1 + bp)} \left[1 + \frac{fb^2 p^2}{1 + b p} \right] + \frac{\pi}{P(1 + b'\pi)} \left(1 + \frac{f'b'^2 \pi^2}{1 + b'\pi} \right) \right].$$

Ces formules se montrent capables de représenter les résultats expérimentaux. Pour les mélanges d'oxyde azotique et d'azote, par exemple, il y a accord entre les valeurs observées et calculées si on pose :

$$(II') \quad \frac{B}{A} = 0,80, b = b' = 0,018; f = \frac{1}{3}; f' = \frac{5}{9} = \frac{5}{3}f,$$

$$(III') \quad \frac{B'}{A'} = 0,90; b = b' = 0,012; f = 0,347; f' = 0,555.$$

J'ai considéré tout d'abord les mélanges dans lesquels p est maintenu égal à 27 mm. 5 de mercure, tandis que π croît à partir de $\pi = 2p$ (p. 57). Quelques valeurs de $\log \left[\left(\frac{p'}{p} \right)^{1,81} - 1 \right]$, calculées d'après (II') et (III') se trouvent portées sur la courbe de la figure 9. Les points obtenus s'intercalent parfaitement entre les points expérimentaux.

J'ai ensuite considéré les mélanges pour lesquels $\frac{P}{p}$ est maintenu égal à 0,0377 (p. 55). Les formules proposées ne donnent pas pour $\frac{P}{p}$ une valeur constante mais la courbe p' fonction de P calculée d'après III' ne présente pas avec les points observés d'écart supérieurs aux erreurs d'expérience (fig. 8).

IV

Influence de la température.

Relations classiques d'intensité. — Considérons d'abord la courbe d'absorption relative à la bande (0,0) du système γ . Le sens de sa déformation lorsque la température croît est en accord avec les prévisions théoriques. On sait, en effet, que, lorsque la température s'élève, le facteur de BOLTZMANN : exponentielle $\left[-\frac{hcb}{KT} (j(j+1) - i^2) \right]$ croît proportionnellement plus vite pour les grandes valeurs de j que pour les

petites, de sorte que, la proportion de molécules qui se trouvent dans les états quantiques supérieurs de rotation est augmentée. Si l'intensité des arêtes demeure constante, l'intensité des raies composantes loin des arêtes doit croître.

Dans l'ensemble du système de bandes on peut répéter le même raisonnement au sujet du nombre de molécules qui se trouvent dans différents états de vibration. Lorsque la température s'élève, le nombre de molécules qui se trouvent dans l'état de vibration $n'' = 1$ croît par rapport au nombre de celles qui se trouvent dans l'état $n'' = 0$. Cette proposition se vérifie expérimentalement puisque les bandes (1,0) et (1,1), invisibles à froid avec la masse de gaz étudiée sous l'épaisseur étudiée, apparaissent vers 290° C.

Il importe de signaler que le facteur K_v relatif à l'arête Q_1 de cette bande croît entre 20° C. et 290° C. environ dix fois plus vite que ne l'indique le calcul classique. Il présente, en effet à 20° C. la valeur $0,4 \cdot 10^{-7}$ et à 290° C. la valeur $3,3 \cdot 10^{-5}$.

Nombre total de molécules absorbantes. — Considérons un tube scellé contenant un gaz dont on fait varier la température. Les molécules de ce gaz, dont le nombre total est constant, se présentent dans différents niveaux énergétiques et leur distribution entre ces différents états stationnaires est régie par le principe d'équipartition.

A basse température presque toutes les molécules sont dans l'état le moins excité (ici ${}^2P_{1,2} n'' = 0$). Si la température s'élève la proportion de celles qui se trouvent dans les états énergétiques supérieurs doit augmenter. Le nombre total de molécules restant constant, le nombre de celles qui sont dans l'état normal (${}^3P_{1,2} n'' = 0$) doit diminuer ou, au moins en apparence, demeurer constant.

On prévoit donc, d'après ces considérations, que l'intensité des bandes qui ont pour état initial en absorption ${}^2P_{1,2} n'' = 0$) doit, sinon diminuer, du moins garder une intensité à peu

près constante. Autrement dit, l'aire de la courbe K_ν fonction de ν ne doit pas varier sensiblement.

L'expérience montre qu'il n'en est rien puisque, lorsque la température s'élève l'intensité des arêtes demeure fixe ou même augmente légèrement, tandis que l'intensité des raies éloignées de l'origine s'accroît.

D'une manière plus précise un calcul approché de $\int K_\nu d\nu$ étendue à la bande (0,0) du système γ donne, en unités arbitraires, à 21° C. la valeur 0,55 et, à 291° C. la valeur 0,76 (1).

Ce fait est en contradiction avec ce qu'on observerait si l'état initial dans l'absorption était réellement un état normal de la molécule.

Il ne s'oppose pas, au contraire, à l'hypothèse proposée au paragraphe précédent. Si la température croît, le nombre de molécules par unité de volume restant fixe, le nombre de chocs par unité de temps augmente. Si ce sont les chocs qui rendent la molécule NO absorbante, le nombre de molécules qui participent à l'absorption doit augmenter quand la température s'élève.

La loi de variation dépendrait de la nature des chocs effectifs.

V

L'état normal de la molécule NO.

L'ensemble des phénomènes ci-dessus exposés pourrait donc s'interpréter avec l'hypothèse suivante : L'état 2P , initial

(1) Il faut d'ailleurs ajouter, comme il est dit plus haut, que l'absorption générale croît considérablement quand la température s'élève. A 291° C. elle est environ mille fois plus intense qu'à 21° C. et l'expression $\int K_\nu d\nu$ calculée pour l'absorption générale entre 2400 Å et 2200 Å, prend, à 291° C., avec les mêmes unités que ci-dessus la valeur 0,19.

des bandes γ en absorption, et considéré comme l'état normal de la molécule NO est en réalité un état dans lequel les molécules se trouvent portées lors de leurs chocs soit entre elles, soit avec d'autres molécules.

L'interprétation des constantes entrant dans les formules de la page (76) permet d'évaluer la vie moyenne de cet état. On trouve alors une durée de vie $1,5 \cdot 10^{-9}$ seconde, trop courte pour qu'on puisse qualifier l'état en question de métastable.

L'état initial 2P des bandes β en absorption paraît au contraire pouvoir se présenter, sans excitation pour une molécule NO toute seule. Ce serait le véritable état normal de NO et il serait distinct de l'état initial des bandes γ que nous désignerons par $^2P'$ (1).

Ces deux états seraient cependant très voisins car les constantes qui les caractérisent, sans être absolument égales (page 17) sont elles-mêmes très voisines. En particulier, la méthode de calcul de BIRGE et SPONER (53) donne pour la chaleur de dissociation de la molécule à partir de ces deux états, à peu près la même valeur.

Il serait donc possible de trouver dans un choc la quantité d'énergie nécessaire pour passer de l'un de ces états à l'autre. On calcule aisément que, pour qu'une molécule d'oxyde azotique possède la même énergie cinétique qu'un électron accéléré par une différence de potentiel de 1 volt, il faut que sa vitesse atteigne 2600 m./sec. Or la vitesse moyenne des molécules d'oxyde azotique à 0° C. est 450 m./sec.

Le saut énergétique considéré serait de l'ordre d'un quantum de rayonnement infra-rouge.

(1) Sans aller jusqu'à dire que les états initiaux des bandes β et γ en absorption sont différents, on doit admettre que la proximité des molécules rend très probable la transition $^2P \rightarrow ^2S$; tandis que la transition $^2P \rightarrow ^2P$ est la seule qui se produise, et d'ailleurs moins fréquemment, pour une molécule éloignée des autres.

Il est tout à fait possible d'ailleurs que la transition entre l'état 2P et l'état $^2P'$ ne soit jamais accompagnée d'absorption ou d'émission de rayonnement.

Les propriétés très particulières mises en évidence dans l'étude du spectre d'absorption ne sont pas les seules propriétés physiques exceptionnelles de l'oxyde azotique. Ce corps est, avec l'oxygène, l'un des deux seuls gaz paramagnétiques. La molécule NO est la seule molécule diatomique chimiquement stable possédant un nombre impair d'électrons. Pour expliquer son état 2P , MULLIKEN (54) lui attribue la constitution électronique suivante $(2s^*)^2 (3s^*)^2 (2p^*)^4 (3s^*)^2 (3p^*)^1$. La molécule NO est donc la seule molécule diatomique chimiquement stable dans laquelle on trouve dans l'état normal, un électron qui ne fait pas partie d'un anneau électronique complet.

CHAPITRE V

Spectre d'absorption du peroxyde d'azote (NO^2 , N^2O^4).

Historique. — Le spectre d'absorption des vapeurs rutilantes dans le domaine visible est un de ceux qui ont été connus dès le début de la spectroscopie (54). La détermination de ses longueurs d'onde caractéristiques a été l'objet d'un grand nombre de travaux parmi lesquels il faut citer ceux de HASSELBERG (55) et de L. C. K. CARWILE (56). Bien que d'une complexité extrême, ce spectre est attribuable à la seule molécule NO^2 , ainsi que l'ont montré BELL (57) et LIVEING et DEWAR (58).

Jusqu'en 1928, le domaine ultra-violet n'avait été étudié que d'une façon très sommaire. Le seul travail à citer est celui de HARTLEY (59) qui indique une région de transparence entre 3 210 et 2 380 Å.

L'exploration de ce nouveau domaine, ébauchée à peu près simultanément par HARRIS (60) et moi (61), a conduit à deux catégories de résultats intéressants :

- 1^o L'observation d'un spectre caractéristique de N^2O^4 ;
- 2^o L'observation de bandes dont la structure est moins complexe que celle des bandes du spectre visible. Pour l'une d'elles, HARRIS a pu commencer une analyse. Les résultats en accord avec les données infra-rouges de WARBURG et LEITHAU-SER (62) peuvent être considérés comme un point de départ pour l'analyse du spectre visible.

Préparation du gaz. — Le peroxyde d'azote est obtenu par calcination de l'azotate de plomb. Après avoir séjourné plusieurs jours sur l'anhydride phosphorique, il est introduit, sans contact avec l'air, dans un appareil à distillation, entièrement en verre soudé, contenant de l'oxygène sec. Une série de distillations, dans lesquelles on élimine les têtes et les queues, conduit à un produit qui est finalement sublimé deux fois dans le vide en utilisant l'air liquide. Le corps solide blanc ainsi obtenu donne, par fusion, un liquide à peine jaunâtre.



Fig. 13.

Il est introduit, par une nouvelle distillation, dans des récipients en silice fondue, terminés par des lames à faces parallèles. Les épaisseurs des cuves sont, respectivement, 1, 3, 10, 30 et 100 millimètres. Les plus courtes, dont l'une est figurée ci-contre, permettent à la fois l'étude du liquide et celle de la vapeur sous une pression et à une température variables à volonté.

Absorption du liquide. — Le peroxyde d'azote liquide, même surfondu à -20° , et sous l'épaisseur 1 mm., présente

une absorption intense pour toutes les longueurs d'onde inférieures à $3\,975\text{ \AA}$. Quand la température s'élève, le spectre s'étend vers la région visible. Il semble donc qu'on ne puisse attribuer ce spectre à la seule molécule N^2O^4 , à moins que son spectre ne varie rapidement en fonction de la température.

L'oxyde azotique liquide présente lui aussi, dans l'ultra-violet, une absorption générale très intense. Sous une épaisseur de 4 mm. toute radiation de longueur d'onde inférieure à $3\,650\text{ \AA}$ subit pratiquement une absorption totale (43).

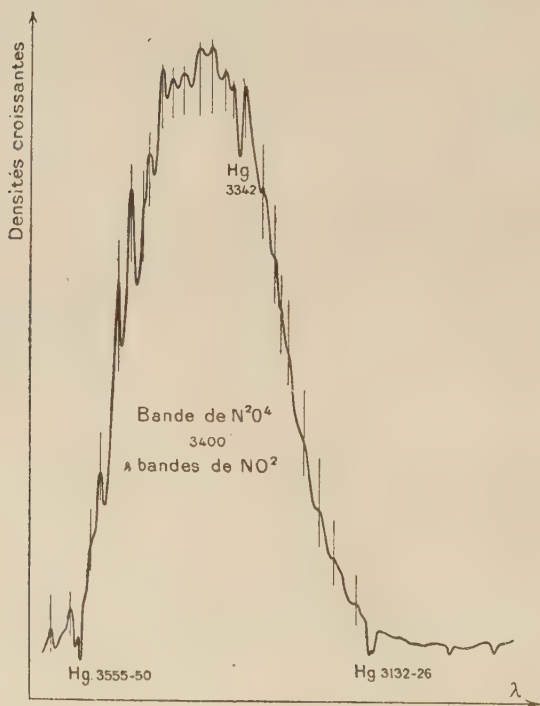


Fig. 14.

Absorption de la vapeur. — Il est pratiquement impossible d'obtenir une vapeur composée uniquement de molécules N^2O^4 . Cependant l'étude de l'influence de la température sur le spectre du peroxyde d'azote vapeur montre sans ambiguïté que :

1° Le spectre de N^2O^4 vapeur se compose de deux bandes larges, dont l'une culmine vers $3400 \text{ \AA}$ et l'autre s'étend de $2400 \text{ \AA}$ à la limite du spectre ;

2° Le spectre de NO^2 vapeur se compose de bande de structure complexe s'étendant d'une part du jaune jusque $2900 \text{ \AA}$, d'autre part de $2490 \text{ \AA}$ à la limite du spectre.

Le coefficient d'absorption n'est d'ailleurs nul pour aucune longueur d'onde. Il est minimum vers $3020 \text{ \AA}$ et, abstraction faite des maxima et minima successifs correspondant aux bandes, il croît ensuite régulièrement quand on s'avance vers les courtes longueurs d'onde.

TABLEAU XVI

2495 F	2425 F	2367 f	2311 F	2240 ?	2125,5 F
2462,5 f	2395 f	2356 F	2293,5 f	2212 F	2083 F
2451 f	2377 f	2327 f	2263 F	2166 F	

TABLEAU XVII

4009 TF	3857 F	3738,5 F	3448 f	3112 tf
4000 TF	3854 tf	3726 f	3436 f	3094 tf
3983,5 TF	3847,5 TF	3720 TF	3411,5 F	3074 tf
3974 f	3845 tf	3693 f	3387,5 F	3050,5 tf
3959 TF	3840 F	3687 f	3364 F	3032 tf
3956 TF	3834 F	3677 f	3348 F	2996 tf
3940 F	3829 f	3674 F	3328 F	2974 tf
3924 f	3820 f	3653 F	3312 f	2948,5 tf
3919 TF	3817 F	3647 f ?	3299 f	2915 tf
3914,5 f	3805 TF	3625 f	3283 f	2881 tf
3905 F	3800 TF	3609 F	3267 f	
3902,5 tf	3796 f	3571 F	3256 f	
3893 TF	3789 tf	3544 F	3230 f	
3886 tf	3785 f	3523,5 f	3205 tf	
3882 f	3778 f	3509 F	3183 tf	
3877 TF	3763,5 F	3482 F	3150,5 tf	
3870 f	3755 f	3462,5 f	3126 tf	

Les tableaux XVI et XVII donnent les longueurs d'onde des maxima apparents d'absorption attribuables à NO^2 . La précision est de l'ordre de $1 \text{ \AA}$. Les notations TF, F, *f*, *tf* désignent respectivement les bandes dont l'intensité est forte, moyenne, faible ou très faible. Certaines bandes, faibles et peu contrastées à l'œil, se manifestent, à l'enregistrement microphotométrique non pas par des maxima d'absorp-

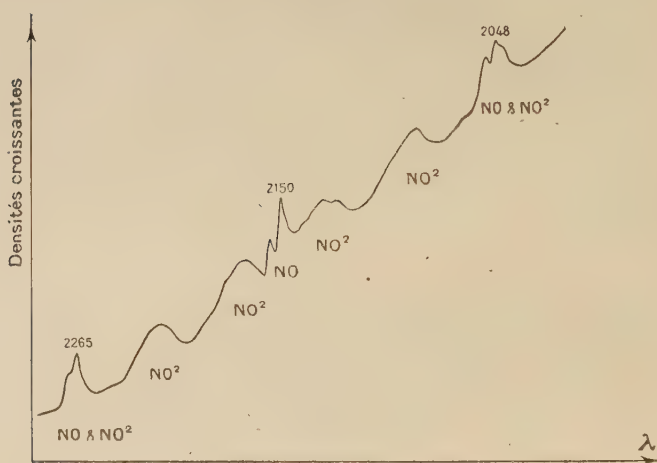


Fig. 15.

tion, mais par une série d'ondulations étagées sur la pente d'une courbe moyenne ascendante ou descendante (fig. 14).

Quand la température s'élève les bandes d'absorption de NO apparaissent (fig. 15). La pression partielle de ce gaz, évaluée spectroscopiquement est en accord avec celle qu'on peut calculer d'après les données de BODENSTEIN (63), relatives à l'équilibre chimique $2\text{NO}^2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}^2$. La décomposition photochimique de NO^2 par la lumière ultra-violette, mise en évidence par NORRISH (64), ne joue ici qu'un rôle négligeable.

RÉSUMÉ

Les résultats les plus importants de ce travail sont les suivants :

1^o Les bandes d'absorption de l'oxyde azotique, découvertes par LEIFSON, ont été identifiées par SPONER avec certaines des bandes d'émission β et γ de l'azote actif. J'ai reconnu l'existence de ce spectre, indépendamment de LEIFSON, mais postérieurement à lui, et j'ai signalé la possibilité pour ce gaz d'émettre certaines de ses bandes d'absorption ;

2^o La mesure des longueurs d'onde caractéristiques du spectre étudié m'a permis d'analyser, d'une part, l'ensemble des bandes β et γ qui en font partie, d'autre part, plus particulièrement, les bandes (0,0) et (1,0) du système γ . La formule proposée par M. GUILLERY pour les origines des bandes γ a été retouchée ainsi que la valeur proposée par SCHMID, de la constante du terme énergétique de rotation de l'état ($^3P_1 \ n'' = 0$).

La valeur de ce terme ne paraît pas être la même pour les bandes β et pour les bandes γ ;

3^o Des mesures de coefficients d'absorption ont été poursuivies entre 2400 Å et 2100 Å. Les courbes d'absorption relatives aux bandes (0,0) et (1,0) du système γ ont été tracées, et des relations d'intensité vérifiées ;

4^o En dehors des bandes d'absorption j'ai mis en évidence, une absorption générale dont la loi de variation, en fonction de la pression est curieuse. A épaisseur constante, lorsque la pression p varie, la densité optique croît proportionnellement à p^n , n étant certainement compris entre 1,5 et 2.

5° A l'intérieur des bandes γ le même phénomène existe, au moins en apparence. Avec différents tubes de longueur l , on obtient, pour toute longueur d'onde une densité optique déterminée en donnant à la pression une valeur p telle que $lp^{1,81} = \text{constante}$;

6° L'introduction d'un gaz étranger produit également au moins en apparence une augmentation considérable du coefficient d'absorption. La loi de ce phénomène est précisée ;

7° Les phénomènes observés ne peuvent s'interpréter par un simple élargissement des raies non résolues. La théorie de LORENTZ est inapplicable ;

8° Une autre interprétation, d'après laquelle le phénomène observé serait réel, est envisagée. La largeur des raies est considérée comme constante en première approximation, et l'intensité varie proportionnellement à $p^{1,81}$. Il pourrait en être ainsi si les molécules NO devenaient absorbantes, pour un temps court au moment de leurs chocs entre elles ou avec d'autres molécules ;

9° L'intensité des bandes β paraissant au contraire indépendante de la pression, on est conduit à admettre que l'état initial 2P de ces bandes est différent de l'état initial $^2P'$ des bandes γ . Tous deux sont normaux, en ce sens qu'ils peuvent se présenter sans excitation autre que celle des molécules elles-mêmes. Mais l'état 2P pourrait réellement exister pour une molécule seule tandis que l'état $^2P'$ ne se présenterait que lors des chocs ⁽¹⁾ ;

10° Entre -80°C. et 290°C. l'élévation de température provoque en dehors du phénomène classique d'augmentation d'intensité relative des raies ou bandes correspondant aux états quantiques supérieurs, une augmentation inattendue du nombre total de molécules absorbantes qui ont pour état initial l'état généralement considéré comme normal de la molécule. L'absorption générale augmente également ;

(1) Voir la note page 82.

11⁰ Le spectre d'absorption du peroxyde d'azote se compose de deux larges bandes attribuables à N^2O^4 et de bandes de structure complexe attribuables à NO^2 ;

12⁰ Au cours de ce travail a été mis au point, en collaboration avec D. CHALONGE, l'emploi du spectre continu de l'hydrogène comme source dans l'ultra-violet. Le spectre d'absorption de NO permet de déceler des traces de ce gaz.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre premier

1. WARBURG et LEITHAUSER. — *B. der D. Ch. Ges.*, t. 4, p. 148
1908; SNOW, RIDEAL, RAWLINS. — *P. R. S.*, t. 124, p. 453,
1929.
2. KNAUSS. *Phys. Rev.*, t. 32, p. 417, 1928; MULLIKEN, *Phys.*
Rev., t. 32, p. 186, 1928.
3. LIVEING et DEWAR. — *P. R. S.*, t. 34, p. 418, 1882.
4. DESLANDRES. — *C. R.*, t. 101, p. 1256, 1885.
5. DESLANDRES. — *Ann. de Phys. Ch.* (6), t. 15, p. 5, 1888.
6. DESLANDRES. — *C. R.*, t. 139, p. 584, 1904.
7. LEWIS. — *Astr. Phys. Journ.*, t. 20, p. 49, 1904; *Phys. Rev.*,
t. 18, p. 125, 1904.
8. FOWLER et STRUTT. — *P. R. S.*, t. 85 A, p. 377, 1911.
9. STRUTT. — *P. R. S.*, t. 93 A, p. 254, 1916-1917.
10. MULLIKEN. — *Nat.*, t. 114, p. 349, 1924.
11. BIRGE. — *Nat.*, t. 114, p. 642, 1924.
12. LEIFSON. — *Astr. Phys. Journ.*, t. 43, p. 73, 1926.
13. LAMBREY. — *C. R.*, t. 185, p. 382, 1927.
14. SPONER. — *Nat.*, t. 117, p. 81, 1926.
15. LAMBREY. — *C. R.*, t. 186, p. 1112, 1928.
16. MULLIKEN. — *P. Nat. Ac. Sc. Am.*, t. 12, p. 151, 1926; BIRGE
et SPONER. — *Phys. Rev.*, t. 28, p. 259, 1926.
17. M. GUILLERY. — *Zeitschr. f. Phys.*, t. 42, p. 121, 1927.
18. SCHMID. — *Zeitschr. f. Phys.*, t. 49, p. 428, 1928.
19. JENKINS, BARTON, MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, t. 30, p. 150, 1927.
20. BAIR. — *Astr. Phys. Journ.*, t. 52, p. 301, 1920.
21. Report on Molecular spectra in Gases. *National. Res. Coun-*
cil, 1927.
22. SCHMID. — *Zeitschr. f. Phys.*, t. 59, p. 42, 1929-1930.
23. HUND. — *Zeitschr. f. Phys.*, t. 36, p. 657, 1926.
24. HILL et VAN VLECK. — *Phys. Rev.*, t. 32, p. 250, 1928.
25. MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, t. 32, p. 388, 1928.
26. KRATZER. — *Zeitschr. f. Phys.*, t. 3, p. 289, 1920.

Chapitre II

27. FÜCHTBAUER. — *Phys. Zeitschr.*, t. 21, p. 322, 1920 ; *TOLMAN*, *Phys. Rev.*, t. 23, p. 693, 1924.
28. EINSTEIN. — *Phys. Zeitschr.*, t. 18, p. 121, 1917.
29. FABRY et BUISSON. — *J. de Phys.*, t. 3, p. 197, 1913.
30. HARRISSON. — *J. O. S. A. Am.*, t. 19, p. 267, 1929.
31. LAMBREY et CHALONGE. — *C. R.*, t. 184, p. 1057, 1927 ; *C. R.*, t. 188, p. 1104, 1929.
32. CHALONGE et LAMBREY. — *R. O.*, t. 8, p. 332, 1929.
33. DUCLAUX et JEANTET. — *J. de Phys.*, t. 2, p. 156, 1921 ; *R. O.*, t. 2, p. 385, 1923.
34. HARRISON et HESTHAL. — *J. O. S. Am.*, t. 8, p. 471, 1924.
35. BALDET. — *Astron.*, t. 38, p. 383, 1924.
36. HARRISON. — *J. O. S. Am.*, t. 18, p. 493, 1929.
37. LAMBERT et CHALONGE. — *R. O.*, t. 6, p. 404, 1926.
38. BOURGIN. — *Phys. Rev.*, t. 32, p. 327, 1928 ; DENNISON. — *Phys. Rev.*, t. 31, p. 503, 1928.

Chapitre III

39. GRAY. — *Journ. Chem. Soc.*, t. 87, II, p. 1601, 1905.
40. GUYE et DAVILA. — *C. R.*, t. 141, p. 826, 1905.
41. LAMBREY. — *C. R.*, t. 187, p. 210, 1928.
42. LAMBREY. — *C. R.*, t. 189, p. 574, 1929.
43. LAMBREY. — *C. R.*, t. 190, p. 261, 1930.
44. LAMBREY. — *C. R.*, t. 190, p. 670, 1930.

Chapitre IV

45. CONDON. — *Phys. Rev.*, t. 28, p. 1182, 1926.
46. JOHNSON et JENKINS. — *Phil. Mag.*, t. 2, p. 621, 1926.
47. KUSSMANN. — *Zeits. f. Phys.*, t. 48, p. 831, 1928 (rotation pure HCl).
48. WINNER. — *Ann. der Phys.*, t. 81, p. 1091, 1926 (4,5 μ CO²).
49. TEVES. — *Zeits. f. Phys.*, t. 48, p. 244, 1928.
50. LORENTZ. — *Proc. Amst.*, t. 8, p. 501, 1906 ; RIBAUD. — *Ann. de Phys.*, t. 12, p. 106, 1919.
51. HOLTSMARK. — *Zeit. f. Phys.*, t. 34, p. 722, 1925.
52. BIRGE et SPONER. — *Phys. Rev.*, t. 28, p. 259, 1926.
53. MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, t. 32, p. 186, 1928.

Chapitre V

54. BREWSTER. — *Trans. Roy. Soc. Edim.*, t. 12, III, p. 519, 1834.
55. HASSELBERG. — *Mém. Acad. Saint-Pétersbourg*, t. 7, p. 26, 1878.
56. L. C. C. CARWILE. — *Astr. Phys. Journ.*, t. 67, p. 184, 1928.
57. BELL. — *Am. Chem. Journ.*, t. 7, p. 32, 1885.
58. LIVEING et DEWAR. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 46, p. 222, 1889.
59. HARTLEY. — *J. Chem. Soc.*, t. 39, p. 111, 1881.
60. HARRIS. — *Proc. National Ac. Sc. Am.*, t. 14, p. 690, 1928.
61. LAMBREY. — *C. R.*, t. 188, p. 251, 1929.
62. WARBURG et LEITHAUSER. — *Ann. der Phys.*, t. 28, p. 313, 1909.
63. BODENSTEIN. — *Zeit. Phys. Chem.*, t. 100, p. 68, 1922.
64. NORRISH. — *J. Ch. Soc.*, t. 131, p. 761, 1927 ; *Activation et structure des molécules*, Paris, octobre 1928, p. 133.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

La tautométrie de l'éther acétylacétique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 avril 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

